ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

152. BAND, 3./4. HEFT

MIT 40 FIGUREN IM TEXT UND 6 TAFELFIGUREN



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Januar 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Peter Wulff und *Alois Heigl*, Methodisches zur Dichtebestimmung fester Körper, insbesondere organischer Salze. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 12. 30.)

A. Smits, Allotropie bei Flüssigkeiten I. (Mit 15 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 12. 30.)

Kurt Peters und *O. H. Wagner*, Äthylen- und Acetylenbildung aus Methan in elektrischen Entladungen. (Mit 16 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 12. 30.)

Ludwig Imre, Oberflächenvorgänge an koagulierenden Niederschlägen. II. Über den Mechanismus der Adsorption in Elektrolytlösungen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 1. 31.)

Ludwig Imre, Zur Kinetik der Oberflächenvorgänge an Kristallgittern. I. Das Adsorptionssystem Bariumsulfat—Elektrolytlösung. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 1. 30.)

L. Ebert und *R. Büll*, Über das Gleichgewicht der einfachsten cis-trans-Isomeren (Dichloräthylene) im Dampf. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 10. 1. 31.)

B. Bruzs, Temperaturmessungen an arbeitenden Elektroden IV. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 1. 31.)

Phasengleichgewichte in binären Systemen mit kontinuierlichen Mischkristallreihen.

Von

E. Kordes.

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig. Nr. 283.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 11. 30.)

Es werden einfache empirische Gleichungen mitgeteilt, die die Phasengleichgewichte zwischen kristallin und flüssig, sowie zwischen einzelnen Kristallmodifikationen innerhalb kontinuierlicher Mischkristallreihen wiedergeben. Dieselben Beziehungen lassen sich auch auf die Umwandlung anisotrop $\rightleftarrows$ isotrop bei Mischungen anisotroper Flüssigkeiten anwenden.

Durch die in den letzten Jahren erfolgte Behandlung geochemischer Probleme ist die Bedeutung der Isomorphie bei der Verteilung der chemischen Elemente in der Erde ganz besonders zutage getreten. In den „Geochemischen Verteilungsgesetzen der Elemente" befassen sich V. M. Goldschmidt und seine Mitarbeiter[1]) sehr eingehend mit den Isomorphiebeziehungen zwischen verschiedenen Elementen bzw. ihren Verbindungen. Hierbei erhielten sie einen wertvollen Einblick in die Gesetzmässigkeiten, die die geochemische Fraktionierung zahlreicher Elemente bei der Kristallisation der flüssigen Phasen unserer Erde bestimmen.

Untersuchungen verschiedener Forscher über Ionenradien und Kristallbau gaben qualitative Anhaltspunkte dafür, in welcher Art von Mineralien gewisse Elemente als isomorphe Beimengungen aufzutreten vermögen. In welchem Masse die Anreicherung einzelner Elemente bei der Kristallisation gegenüber ihrer relativen Konzentration in der flüssigen Phase erfolgt, hierüber konnte man jedoch bisher noch keine quantitativen Aussagen machen.

Die natürlichen flüssigen Phasen — die unter hohem Druck mit Wasserdampf, Kohlensäure und anderen Gasen gesättigten Magmen und ebenso auch die natürlichen Gewässer — stellen allerdings hochkomplizierte Medien dar, die häufig aus einer grossen Anzahl von

1) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, I bis VIII. Oslo 1923—27.

Komponenten zusammengesetzt sind. Will man hier quantitative Gesetze auffinden, so muss man sich zu Anfang mit einfacheren Systemen begnügen. Kennt man in letzteren die bei der Kristallisation von Mischkristallen gültigen Beziehungen, so wird es eher gelingen, die Fraktionierung auch bei Mehrstoffsystemen zu überschauen. Erst auf diesem Umwege wird man schliesslich in der Lage sein, angenäherte Aussagen darüber zu machen, in welchem Verhältnis die einzelnen, am Mischkristall beteiligten Mineralkomponenten ursprünglich in der Lösung, aus der sich der Mischkristall ausgeschieden hat, vorhanden waren. Ebenso wären solche quantitative Gesetze, wenn sie nicht zu kompliziert sind, für jede fraktionierte Kristallisation, insbesondere auch bei der Gewinnung von radioaktiven Elementen, von Bedeutung, soweit man hier nicht schon auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse gewisse Anhaltspunkte hat.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, in welcher Weise die Zusammensetzung eines binären Mischkristalls von der Zusammensetzung seiner ebenfalls binären Schmelze und der Gleichgewichtstemperatur abhängt. Über die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungsmitteln, die bei der Kristallisation den gelösten Stoff als isomorphe Beimengung aufnehmen, sind für verdünnte Lösungen schon vor längerer Zeit quantitative Gesetze aufgestellt worden[1]). Auch für konzentrierte Lösungen hat man schon gewisse Anhaltspunkte für den Verlauf der Flüssigkeitskurve bei der Erstarrung von Mischkristallen, doch gestatten sie uns noch nicht, in genügend einfacher Weise Aussagen über die jeweilige Zusammensetzung der mit der Schmelze im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalle zu machen. Ausserdem lassen sich die bisher bekannten Beziehungen bei höheren Konzentrationen nur im beschränkten Masse und nur unter gewissen Voraussetzungen anwenden.

Dieser Untersuchung sollen die vom Verfasser in einer früheren Arbeit[2]) aufgestellten Beziehungen der relativen Dampfdruckerniedrigung in konzentrierten Lösungen als Grundlage dienen. In jener Arbeit konnte gezeigt werden, dass die einfache empirische Beziehung:

$$\frac{P_b - p_b}{P_b} : \frac{P_a - p_a}{P_a} = a : b \qquad (1)$$

auch bei nichtidealen Lösungen für alle Konzentrationen ihre Gültig-

---

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Z. physikal. Ch. **30**, 385. 1899. J. J. van Laar, Z. physikal. Ch. **55**, 435. 1906. [2]) E. Kordes, Z. anorg. Ch. **181**, 203 bis 224. 1929.

keit behält. In dieser Gleichung (1) bedeuten P_b und P_a die Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten (bei der betreffenden Temperatur), p_b und p_a bzw. deren Partialdampfdrucke über der Lösung und a und b bzw. deren Molkonzentrationen in der betreffenden Lösung. Durch Einsetzen der DALTONschen Beziehung für den Gesamtdampfdruck P_x:

$$P_x = p_a + p_b \tag{2}$$

wurde ferner folgende Gleichung erhalten:

$$\frac{b + a\left(\frac{P_x - P_a}{P_a}\right)}{a + b\left(\frac{P_x - P_b}{P_b}\right)} = \frac{p_b}{p_a} = \frac{b'}{a'}. \tag{3}$$

Es bedeuten hier b' und a' die Molkonzentrationen der beiden Komponenten in dem mit der Lösung im Gleichgewicht befindlichen Dampf. In obiger Arbeit ist schon auf die formale Analogie der seinerzeit vom Verfasser[1]) aufgestellten, ebenfalls empirisch gefundenen eutektischen Gleichung:

$$\frac{T_b - T_e}{T_b} : \frac{T_a - T_e}{T_a} = a : b \tag{4}$$

mit Gleichung (1) hingewiesen worden. In Gleichung (4) bedeuten T_b und T_a die absoluten Schmelztemperaturen der beiden reinen Komponenten, T_e die absolute eutektische Temperatur, a und b die Molkonzentrationen der beiden Komponenten im Eutektikum.

Da in einem System, aus dessen Schmelze sich die beiden Komponenten in reiner Form ausscheiden, nur eine einzige Konzentration — die eutektische — vorhanden ist, bei der die Flüssigkeit mit den beiden kristallisierten Komponenten im stabilen Gleichgewicht zu bestehen vermag, konnte eine der empirischen Dampfdruckgleichung (1) analoge Beziehung in solchen Systemen nicht auch auf andere Konzentrationen übertragen werden.

Günstiger liegen dagegen die Verhältnisse in Systemen mit kontinuierlichen Mischkristallreihen. Hier befindet sich jede flüssige Mischung bei einer bestimmten Temperatur mit einer dazugehörigen Mischung der beiden kristallisierten Komponenten im Gleichgewicht. Wir können daher formal die Schmelze mit der Flüssigkeitsphase und den homogenen Mischkristall mit der Dampfphase eines Dampfdruckdiagramms vergleichen. Entsprechen doch in ihrer Gestalt die

[1]) E. KORDES, Z. anorg. Ch. **167**, 98 bis 112. 1927.

Dampfdruckdiagramme einer binären Flüssigkeitsmischung durchaus den Schmelzdiagrammen von kontinuierlichen Mischkristallreihen. Wir wollen daher in unserem Falle die Temperatur des Schmelzbeginns T_x der Mischung in Analogie zur DALTONschen Beziehung als Summe zweier entsprechender Partialschmelztemperaturen

$$T_x = t_a + t_b \tag{5}$$

betrachten; und zwar soll sich jede Komponente an der Gesamtschmelztemperatur T_x entsprechend ihrer Konzentration (in Molenbrüchen) a' bzw. b' im Mischkristall beteiligen. Es soll also gelten:

$$t_a = a' \cdot T_x \quad \text{und} \quad t_b = b' \cdot T_x.$$

Unter der Voraussetzung, dass diese formale Betrachtungsweise berechtigt ist, würden wir dann für die Gleichgewichtsbedingungen in binären Systemen mit kontinuierlichen Mischkristallreihen in Analogie zu obigen, für Dampfdrucke gültigen empirischen Beziehungen folgende Gleichungen aufstellen können:

$$\frac{T_b - t_b}{T_b} : \frac{T_a - t_a}{T_a} = a : b$$

und nach Einsetzung von Gleichung (5):

$$\frac{T_b - b' \cdot T_x}{T_b} : \frac{T_a - a' \cdot T_x}{T_a} = a : b. \tag{6}$$

Hieraus ergibt sich wiederum nach Umformung:

$$\frac{b'}{a'} = \frac{b + a\left(\frac{T_x - T_a}{T_a}\right)}{a + b\left(\frac{T_x - T_b}{T_b}\right)} \tag{7}$$

sowie

$$\frac{b}{a} = \frac{b' - a'\left(\frac{T_x - T_a}{T_a}\right)}{a' - b'\left(\frac{T_x - T_b}{T_b}\right)}. \tag{8}$$

Wenn die Schmelztemperaturen (in absoluter Zählung) der reinen Komponenten bekannt sind, würde uns Gleichung (7) mithin in die Lage versetzen, bei gegebener Konzentration a bzw. b der flüssigen Mischung und bekannter Temperatur des Kristallisationsbeginns T_x die Konzentration des dazugehörigen Mischkristalls zu berechnen. Umgekehrt kann man mit Gleichung (8) bei gegebener Konzentration des Mischkristalls und bekannter Temperatur des Schmelzbeginns

T_x die dem Gleichgewicht entsprechende Zusammensetzung der dazugehörigen Schmelze ermitteln.

Im folgenden soll nun an Hand einer Reihe von Schmelzdiagrammen, die von verschiedenen Forschern experimentell festgelegt sind, gezeigt werden, dass obige in Analogie zu den empirischen Dampfdruckgleichungen konzentrierter Lösungen aufgestellten — ebenfalls empirischen — Formeln (6) bzw. (7) und (8) auch für nichtideale Lösungen allgemeine Gültigkeit haben.

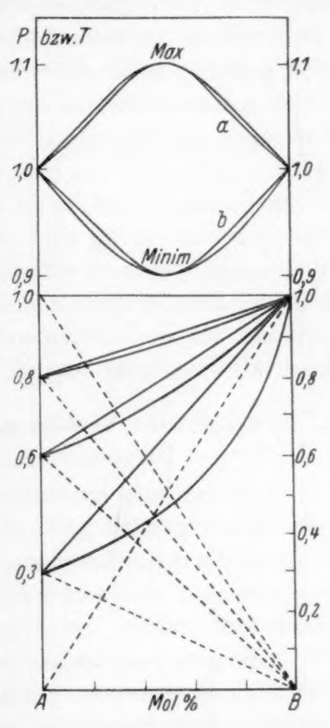


Fig. 1. Ideale Lösungen.

Für ideale Lösungen, bei denen zwischen verschiedenen Molekülen dieselben Kräfte wirken wie zwischen Molekülen gleicher Art, gilt das Raoultsche Gesetz der Dampfdruckerniedrigung für alle Konzentrationen. Der Gesamtdampfdruck p_x und die beiden Partialdampfdrucke p_a bzw. p_b stellen in solchen Systemen drei Gerade dar (Fig. 1). Die dazugehörige Kurve der Zusammensetzung des Dampfes ergibt sich aus dem Verhältnis der beiden Partialdampfdrucke. Sind die Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten einander gleich, so fällt in derartigen idealen Lösungen die Kurve der Zusammensetzung des Dampfes mit derjenigen der Flüssigkeit zusammen. Solche Lösungen verdampfen also ohne Intervall bei einem bestimmten äusseren Dampfdruck, wobei letzterer sich mit der Konzentration nicht ändert. Weichen dagegen die Lösungen von idealen ab, so ist die Kurve des Gesamtdampfdruckes keine Gerade mehr. Sie kann unterhalb oder oberhalb der verbindenden Geraden liegen und in gewissen Systemen auch ein Maximum oder Minimum haben. Für beide letzteren Fälle ist, unter der Annahme, dass beide reinen Komponenten den gleichen Dampfdruck haben, und in beiden Systemen die Kurve der Zusammensetzung der Flüssigkeit bzw. des Gesamtdampfdruckes (die obere Kurve) gegeben ist, die Kurve der Zusammensetzung des Dampfes nach Gleichung (3) berechnet worden. Wie man in Fig. 1a und 1b

erkennen kann, tritt nunmehr trotz gleicher Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten ein Verdampfungsintervall auf.

Genau ebenso lassen sich die in Fig. 1 dargestellten Diagramme auch auf entsprechende Schmelzgleichgewichte in Systemen mit kontinuierlichen Mischkristallreihen anwenden. Im Falle idealer Lösungen bildet hier mithin die Kurve der Zusammensetzung der Flüssigkeit bzw. des Schmelzbeginns eine Gerade, und das Schmelzintervall wird immer schmaler, je geringer der Unterschied zwischen den Schmelztemperaturen der beiden reinen Komponenten wird. Schmelzen beide reinen Stoffe bei der gleichen Temperatur, so fällt in idealen Lösungen das Schmelzintervall weg. Dies trifft jedoch nicht mehr zu, sowie das System von einer idealen Lösung abweicht. Dann tritt ein Schmelzintervall auf, auch wenn die Schmelzpunkte der beiden reinen Komponenten gleich sind (vgl. Fig. 1a und 1b). Es gibt eine ganze Reihe von Systemen mit nahezu gleichen Schmelzpunkten der beiden reinen Komponenten, und in denen die Liquiduskurve nur so unbedeutend von der verbindenden Geraden abweicht, dass das Schmelzintervall zu schmal ist, um experimentell erkannt zu werden.

I. Systeme ohne Verbindungsbildung oder sonstige Komplikationen.

1. Systeme ohne merkliches Schmelzintervall.

Systeme mit kontinuierlichen Mischkristallreihen, deren beide reine Komponenten genau bei derselben Temperatur schmelzen und in denen die Schmelztemperaturen der Mischkristalle bei allen Konzentrationen auf der verbindenden Geraden liegen, dürften wohl sehr selten sein.

Ein geradezu ideales Beispiel hierfür haben wir, wie schon Bakhuis Roozeboom vorausgesehen hat[1]), im System der beiden optischen Antipoden *d*-Campheroxim und *l*-Campheroxim. Bei solchen Stoffen kann man am ehesten erwarten, dass sie sich, sofern keine racemische Verbindung auftritt, im flüssigen Zustand wie eine ideale Lösung verhalten. Dieser Fall scheint bei obigen Stoffen vorzuliegen. Das System ist seinerzeit von J. H. Adriani[2]) untersucht worden. Aus der Schmelze scheiden sich nur Mischkristalle aus; erst bei tieferen Temperaturen bildet sich eine racemische Verbindung, die jedoch schon bei 103° C in den entsprechenden Mischkristall übergeht. Ein Schmelzintervall konnte von Adriani in diesem System auf keine

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom, loc. cit. [2]) J. H. Adriani, Z. physikal. Ch. 33, 453 bis 476. 1900.

Weise nachgewiesen werden. Das Diagramm (Fig. 2a) entspricht also bei allen Konzentrationen ausgezeichnet einer idealen Lösung mit zwei bei gleicher Temperatur schmelzenden Komponenten.

Auch die Systeme $p\text{-}C_6H_4Br_2-p\text{-}C_6H_4BrJ$ [gemessen von N. N. NAGORNOW[1])] und $Fe-Ni$ [gemessen von W. GUERTLER und G. TAMMANN[2])] schmelzen ohne merkliches Intervall, da die Schmelztemperaturen der jeweiligen zusammengehörenden Komponenten sehr ähnlich sind, und die hier auftretenden Minima nur relativ wenig unterhalb des Schmelzpunktes der niedriger schmelzenden Komponente liegen (Fig. 2b und 2c). In ersterem System ist an Hand der von N. N. NAGORNOW gemessenen Temperatur des Kristallisationsbeginns für zwei Flüssigkeitskonzentrationen die Zusammensetzung der dazugehörigen Mischkristalle berechnet worden:

Kristallisationsbeginn in °C	Molprozent $p\text{-}C_6H_4Br_2$	
	Flüss. gef.	Mkr. ber.
87·4	20·1	19·6
85·4	80·0	80·3

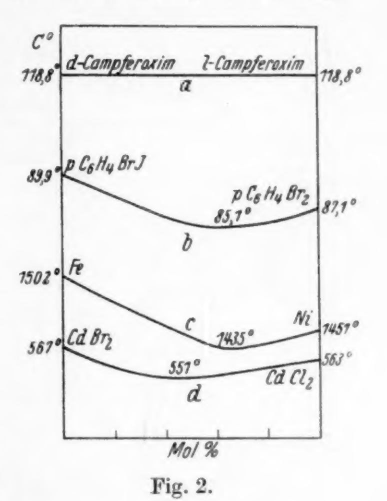


Fig. 2.

Das wahre Schmelzintervall würde mithin so schmal sein, dass es bei der von NAGORNOW benutzten thermischen Analyse unmöglich hätte nachgewiesen werden können.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse in dem von R. NACKEN[3]) untersuchten System $CdCl_2-CdBr_2$. Auch hier war wegen der fast gleichen Schmelzpunkte der beiden reinen Salze und der nur wenige Grad niedriger liegenden Schmelztemperatur des Minimums bei der thermischen Analyse kein Intervall zu erkennen (Fig. 2d).

2. Systeme mit Schmelzintervall.

Zur Nachprüfung der oben aufgestellten Gleichgewichtsbeziehungen konnten natürlich nur solche Schmelzdiagramme herangezogen werden, bei denen auch wirklich der tatsächliche Gleichgewichtszustand erreicht war. Dies ist jedoch bedauerlicherweise keineswegs bei allen

[1]) N. N. NAGORNOW, Z. physikal. Ch. **75**, 578 bis 584. 1911. [2]) W. GUERTLER und G. TAMMANN, Z. anorg. Ch. **45**, 211. 1905. [3]) R. NACKEN, Ztrblt. Min. Geol. **1907**, 301.

der bisher veröffentlichten Schmelzdiagramme der Fall. Am ehesten trifft diese Voraussetzung noch zu, wenn bei der Messung die statische Methode benutzt bzw. die Temperatur des Schmelzbeginns der Mischkristalle erst nach sorgfältiger Homogenisierung derselben durch langes Tempern ermittelt worden war. Da hierbei die Diffusion im festen Zustand bei komplizierter gebauten Stoffen weit schlechter ist als bei den einatomigen Metallen, so konnten unter den nichtmetallischen Systemen, deren Diagramme allein durch thermische Analyse ermittelt worden waren, nur ganz wenige brauchbare Diagramme gefunden werden. Erst unlängst hat z. B. auch S. F. Zemčžužny[1]) festgestellt, dass die allermeisten bisher angegebenen Schmelzdiagramme von Salzen, die miteinander Mischkristalle geben, nicht dem endgültigen Gleichgewichtszustand entsprechen. Denn bei den benutzten Methoden wurden immer nur unhomogene Mischkristalle erhalten, so dass die angegebenen Temperaturen des Erstarrungsendes bzw. des Schmelzbeginns der Mischkristalle keineswegs den wahren entsprechen. Am ehesten dürfte wohl, wie schon bemerkt wurde, der Gleichgewichtszustand bzw. eine Homogenisierung der Mischkristalle unter den angewandten Methoden bei Systemen aus zwei Metallen erreicht sein. Als Beispiele für Schmelzdiagramme, die von solchen idealen Lösungen sehr erheblich abweichen, und in denen zugleich ein deutliches Schmelzintervall auftritt, seien die Systeme *Cu—Pd*, *Ni—Pd*, *Cu—Au* und schliesslich noch das Salzsystem HgJ_2—$HgBr_2$ angeführt.

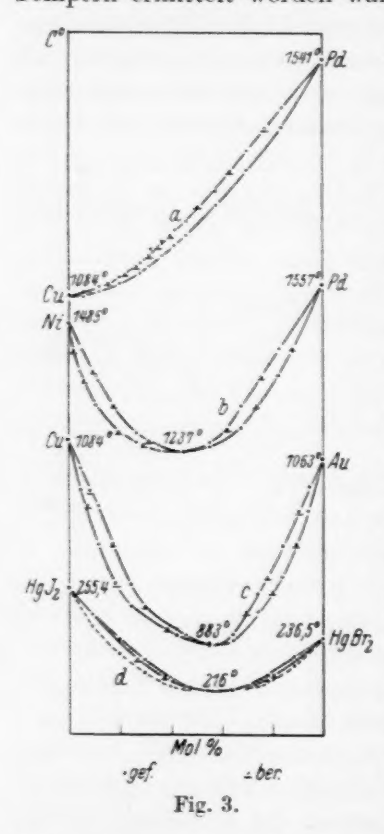


Fig. 3.

In dem von R. Ruer[2]) näher untersuchten System *Cu—Pd* verläuft die Liquiduskurve konvex zur Abszisse, ohne dass jedoch ein

[1]) S. F. Zemčžužny, Z. anorg. Ch. **153**, 47 bis 61. 1926. [2]) R. Ruer, Z. anorg. Ch. **51**, 225. 1906.

Schmelzpunktsminimum auftritt. Tabelle 1 gibt die Messungsergebnisse von R. RUER wieder, zugleich auch die nach Gleichung (8) aus den Schmelzpunkten der reinen Komponenten, der Temperatur des Kristallisationsendes und der Konzentration der Mischkristalle berechnete Zusammensetzung der Schmelze. Aus Fig. 3a ist zu ersehen, dass die berechneten Werte sich gut an die gefundene Liquiduskurve anschmiegen.

Tabelle 1. System *Cu—Pd*.
(Die gefundenen Werte nach R. RUER.)

Atomprozent *Pd*	Gefunden		Berechnet
	Krist.-Temp. in °C		Atomprozent *Pd*-Flüss.
	Beginn	Ende	
0	1084	1084	—
6·2	1091		
		1086	—
13·0	1101		
		1091	—
20·7	1121		
		1106	18·7
28·4	1143		
		1123	25·2
32·8	1175		
		1140	28·7
37·3	1191		
		1161	32·3
42·2	1209		
		1174	36·6
47·2	1223		
		1198	41·0
58·2	1280		
		1255	51·0
70·5	1365		
		1325	63·2
84·3	1447		
		1407	78·6
100	1541	1541	—

Bei den Systemen *Ni—Pd* und *Cu—Au*, die von W. FRAENKEL und A. STERN[1]) bzw. nach N. S. KURNAKOW und S. F. ZEMČŽUŽNY[2]) gemessen worden sind, tritt ein tiefes Minimum auf. Die Tabellen 2 und 3 enthalten die Messergebnisse der genannten Forscher. In diesen Systemen ist sowohl die Zusammensetzung der Flüssigkeit [nach Gleichung (8)], wie auch die der Mischkristalle [nach Gleichung (7)] be-

[1]) W. FRAENKEL und A. STERN, Z. anorg. Ch. **166**, 164. 1927. [2]) N. S. KURNAKOW und S. F. ZEMČŽUŽNY, Z. anorg. Ch. **54**, 149. 1907.

Tabelle 2. System *Ni—Pd*.
(Die gefundenen Werte nach W. Fraenkel und A. Stern.)

Atomproz. *Pd*	Gefunden		Berechnet			
	Krist.-Temp. in °C		Atomproz. *Pd*		Exponent	
	Beginn	Ende	Mkr.	Flüss.	*c'*	*c*
0	1485	1485	—	—		
5·8	1425		2·7			
		1390		9·9		
12	1374		6·8		—11·0	—10·9
		1325		18·3		
26·8	1276		20·7		— 6·7	— 6·3
		1257		31·9		
35·5	1250		31·5		— 3·2	— 4·4
		1238		—		
45·2	1237		—			
		1237		—		
56·2	1250		—		3·1	1·5
		1248		—		
68·7	1323		74·6		8·7	8·0
		1277		63·4		
83·2	1431		88·2		10·4	9·3
		1380		77·2		
100	1557	1557	—	—		

Tabelle 3. System *Cu—Au*.
(Die gefundenen Werte nach N. S. Kurnakow und S. F. Zemčžužny.)

Atomproz. *Au*	Gefunden		Berechnet	
	Krist.-Temp. in °C		Atomproz. *Au*	
	Beginn	Ende	Mkr.	Flüss.
100	1063	1063	—	—
95	1034			
		1011	—	91·6
85	978			
		949	89·7	79·5
75	934			
		916	80·3	70·2
65·9	890			
		887	—	—
59·5	884			
		883	—	—
56·3	886			
		884	—	—
42·9	900			
		894	40·5	45
25	942			
		920	19·0	30·5
12·5	~ 1018			
		980	~ 8·7	17·9
5	1056			
		1030	—	8·5
0	1084	1084	—	—

rechnet worden. Obgleich diese beiden Systeme sehr beträchtlich von idealen Lösungen abweichen, fügen sich die auf diese Weise berechneten Werte gut in die gefundenen Kurven ein (Fig. 3b und 3c). Letzteres gilt ganz besonders für das System *Ni—Pd*, weil hier die Temperatur des Schmelzbeginns von W. Fraenkel und A. Stern, um einwandfreie Werte zu erhalten, erst nach sorgfältiger Homogenisierung durch langes Tempern der aus der Schmelze erhaltenen Mischkristalle gemessen wurde.

Besonders lehrreich ist das von J. W. Reinders[1]) untersuchte System $HgJ_2—HgBr_2$. Da Reinders schon vermutete, dass die bei der thermischen Analyse erhaltene Soliduskurve nicht dem Gleichgewichtszustand entspricht, hat er ausserdem die bei konstanter Tem-

[1]) J. W. Reinders, Z. physikal. Ch. **32**, 494. 1900.

peratur jeweils mit der Schmelze im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalle von der Flüssigkeit getrennt und durch Analyse die Zusammensetzung von Schmelze und dazugehörigen Mischkristallen einwandfrei bestimmt. Auf diese Weise erhielt er das in Fig. 3d dargestellte schmale Schmelzintervall, während die auf Grund der thermischen Analyse gewonnene, gestrichelt eingezeichnete Soliduskurve bedeutend tiefer liegt. Berechnet man mit Hilfe von Gleichung (7) aus der gemessenen Liquiduskurve die dazugehörigen Werte der Zusammensetzung der Mischkristalle, so liegen die berechneten und durch chemische Analyse gefundenen Konzentrationen so nahe beieinander, dass sie im Massstab von Fig. 3d vollkommen zusammenfallen. In Tabelle 4 sind die von REINDERS gemessenen und die vom Verfasser berechneten Werte zusammengestellt.

Tabelle 4. System HgJ_2—$HgBr_2$.
(Die gefundenen Werte nach J. W. REINDERS.)

Molprozent $HgBr_2$	Gefunden			Berechnet		
	Thermische Analyse Erstarr.-Temp. in °C		Chemische Analyse der Mkr. in Molprozent $HgBr_2$	Molprozent $HgBr_2$ im Mkr.	Exponent	
	Beginn	Ende			c'	c
100	236·5					
		236·5			— 3·5	— 3·3
90	228·8					
		226			— 2·33	— 2·25
80	222·2		81·2	81·2		
		219			— 1·27	—
70	217·8		{70·8, 70·1}	71·2		
		217				
65	216·6		66·6	65·8		
		216				
60	216·1		{60·0, 59·8}	60·3		
		215·5				
55	216·3					
		216			+ 1·06	—
50	217·3		{48·7, 49·5}	49·1		
		216			+ 2·01	+ 2·0
40	221·1		{39·0, 38·0}	38·0		
		218			+ 3·54	—
30	227·8		{29·2, 28·7}	27·5		
		223			+ 4·45	—
20	236·2					
		231			+ 4·92	+ 4·69
10	245·2					
		242			+ 5·02	+ 4·95
0	255·4					
		255·4				

II. Systeme mit Verbindungsbildung im flüssigen Zustand.

Die in Analogie zu den Dampfdrucken oben aufgestellten Gleichungen (6), (7) und (8) können nur dann gelten, wenn die Teilchenzahl der beiden Komponenten beim Übergang vom kristallisierten zum flüssigen Zustand erhalten bleibt. Genau genommen genügt es schon, wenn sich hierbei der Quotient aus der Teilchenzahl beider Komponenten gegenüber dem theoretischen nicht ändert, da in den Gleichungen (7) und (8) das Glied $b':a'$ bzw. $b:a$ vorkommt. Gegenüber der Verdampfung einer Flüssigkeit ist im allgemeinen beim Übergang von kristallisiert zu flüssig viel häufiger zu erwarten, dass im flüssigen Zustand Komplikationen hinzukommen, die zu einer Änderung der Molekülzahl gegenüber der theoretischen Veranlassung geben. Als Gründe kommen hierfür bei vollkommener Mischbarkeit im flüssigen Zustand in Betracht: Polymerisation oder Dissoziation der am Aufbau der Mischkristalle beteiligten Komponenten oder aber chemische Reaktionen zwischen den Teilchen verschiedener Art, die zur Bildung neuer, am Aufbau des Mischkristalls nicht teilnehmender Moleküle führen. In allen derartigen Fällen muss die gefundene Liquiduskurve von der aus der Soliduskurve mit Hilfe obiger Gleichungen berechneten abweichen. Aus der Art dieser Abweichung soll nunmehr an Hand einiger Beispiele, unter Mitberücksichtigung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der am System beteiligten Komponenten, versucht werden, gewisse Schlüsse auf die Ursache der Abweichung zu ziehen.

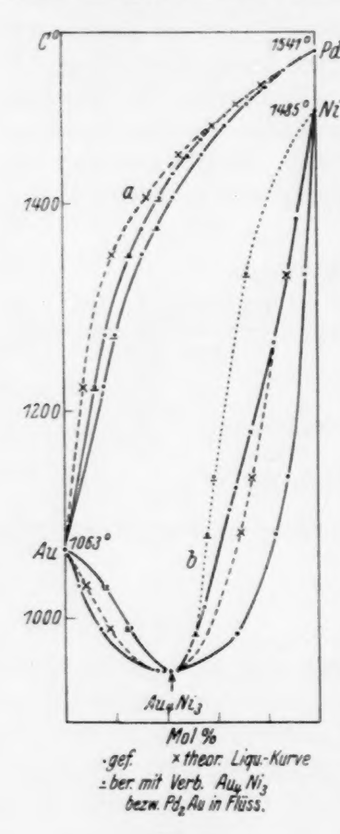


Fig. 4.

Hier sollen die Systeme *Au–Pd* [gemessen von R. Ruer[1])] und

[1]) R. Ruer, Z. anorg. Ch. **51**, 393. 1906.

Au—Ni [gemessen von W. Fraenkel und A. Stern[2]] näher besprochen werden. Im System *Au—Pd* liegt die Liquiduskurve oberhalb der verbindenden Geraden. Der gefundene Unterschied zwischen der Zusammensetzung der Flüssigkeit und der Mischkristalle ist bei gegebener Temperatur nur gering. Setzt man voraus, dass *Pd* und *Au* sich beide am Aufbau der Mischkristalle mit einfacher bzw. gleicher Molekulargrösse beteiligen, so würde die theoretisch zu erwartende Liquiduskurve entsprechend der in Fig. 4a gestrichelt eingezeichneten Kurve (Kreuze, vgl. Tabelle 5) verlaufen. Erst bei höheren Tempera-

Tabelle 5. System *Au—Pd*.
(Die gefundenen Werte nach R. Ruer.)

Atomprozent *Pd*	Gefunden		Berechnet		
	Krist.-Temp. in °C		Atomprozent *Pd*		
	Beginn	Ende	theor. Flüss.	ber. mit $AuPd_2$ in Flüss. — Flüss.	ber. mit $AuPd_2$ in Flüss. — Mkr.
0	1064	1064	—	—	—
17	1271				20·9
		1221	7·8	13·4	
31·6	1373				38·7
		1348	19·3	27·8	
44·2	1425				—
		1405	33·6	40·2	
55·2	1459				—
		1444	47	48·5	
64·9	1481				
		1471	59		
73·5	1499				
		1494	69·6		
81·2	1512				
		1507	80·7		
88·1	1524				
		1524	—		
94·3	1534				
		1534	—		
100	1541	1541	—		

turen — von etwa 70 Atomproz. *Pd* an — stimmt der Verlauf der theoretischen Liquiduskurve mit der gefundenen praktisch überein. Von hier an fällt mithin die Ursache der Abweichung, die bei höheren *Au*-Konzentrationen und bei tieferen Temperaturen vorhanden war, weg. Da eine Dissoziation der einatomigen Komponenten nicht in

[2]) W. Fraenkel und A. Stern, Z. anorg. Ch. **151**, 105. 1926.

Betracht kommt und eine eventuelle Polymerisation eines dieser Metalle in der Schmelze recht unwahrscheinlich sein dürfte, kommt als Ursache der Abweichung in erster Linie die Bildung einer oder mehrerer Verbindungen zwischen den Komponenten in der Schmelze in Frage, die bei höherer Temperatur und höherer *Pd*-Konzentration wieder dissoziieren. Wir wollen die Annahme machen, dass sich bei tieferen Temperaturen in der Schmelze folgende Reaktion quantitativ abspielt:

$$Au + 2Pd \rightarrow AuPd_2.$$

Berechnet man mit der in diesem Falle in der Schmelze vorhandenen Teilchenzahl die zu der gemessenen Temperatur des Endes bzw. des Anfangs der Kristallisation gehörige Konzentration der Flüssigkeit bzw. des Mischkristalls, so fügen sich die so berechneten Werte nunmehr in dem in Betracht kommenden Gebiet (unterhalb 70 Atomproz. *Pd*) ausgezeichnet in die gemessenen Gleichgewichtskurven ein.

Das System *Au—Ni* zeigt ein ausgesprochenes Minimum, das in der Nähe von 43 Atomproz. *Ni* liegt. Berechnet man mit Hilfe der gefundenen Soliduskurve die dazugehörige theoretische Liquiduskurve, so erkennt man in Fig. 4b (gestrichelte Kurve, vgl. Tabelle 6), dass sie erheblich von der gefundenen Kurve des Kristallisationsbeginns abweicht. Diese liegt durchweg oberhalb der theoretisch berechneten. Namentlich bei tieferen Temperaturen und auf der goldreicheren Seite des Diagramms ist die Abweichung sehr beträchtlich. Auch hier kommt, entsprechend wie im System *Au—Pd*, als Ursache der Diskrepanz in erster Linie nur die Bildung von Verbindungsmolekülen in der Schmelze in Betracht. Die Annahme, dass beim Minimum auch im kristallisierten Zustand eine Verbindung vorliegt, führte bei der Berechnung nicht zum Ziel. In Tabelle 6 und in Fig. 4b sind dagegen noch Werte eingetragen (punktierte Kurve), die nach Gleichung (8) berechnet wurden, und zwar unter der Voraussetzung, dass in den Mischkristallen die beiden Komponenten mit gleicher „Molekulargrösse" vertreten sind, und dass sie in der *Schmelze* nach Gleichung:

$$4Au + 3Ni \rightarrow Au_4Ni_3$$

quantitativ miteinander reagieren. Die Verbindung Au_4Ni_3 entspricht in ihrer Zusammensetzung der Konzentration des Minimums mit etwa 43 Atomproz. *Ni*. Auf der goldreichen Seite des Diagramms fällt die so berechnete Liquiduskurve vollständig mit der gefundenen

Tabelle 6. System *Au—Ni*.
(Die gefundenen Werte nach W. FRAENKEL und A. STERN.)

Atomproz. *Ni*	Gefunden Krist.-Temp. in °C Beginn	Gefunden Krist.-Temp. in °C Ende	Berechnet Atomprozent *Ni* Flüss. theor.	Berechnet Atomprozent *Ni* Flüss. ber. mit Au_4Ni_3 in Flüss.	Atomproz. *Ni*	Gefunden Krist.-Temp. in °C Beginn	Gefunden Krist.-Temp. in °C Ende	Berechnet Atomprozent *Ni* Flüss. theor.	Berechnet Atomprozent *Ni* Flüss. ber. mit Au_4Ni_3 in Flüss.
0	1063	1063	—	—	83·4	—			
							1080	70	57·2
∼ 6	—				66·7	1105			
		1030	8	16·1			—	—	—
15	—				69·1	1125			
		990	18	26			—	—	—
37·2	950				88·7	—			
		—	—	—			1135	75·2	60·2
39·0	950				75·0	1178			
		—	—	—			—	—	—
41·6	950				83·4	1263			
		—	—	—			—	—	—
45 6	950				96·8	—			
		—	—	—			1332	89·2	73·8
50·1	970				93·1	1381			
		—	—	—			—	—	—
69·1	—				100	1485	1485	—	—
		985	58·4	52·4					
56·0	1010								
		—	—	—					

zusammen. Von etwa 53 Atomproz. *Ni* an liegt sie dagegen zunehmend oberhalb der gefundenen Kurve, während sich diese mit steigender Temperatur immer mehr der theoretischen (gestrichelten) nähert. Von 86 Atomproz. *Ni* an überdeckt sie sich mit ihr sogar vollkommen. Wir dürfen daher annehmen, dass sich in der Schmelze höchstwahrscheinlich eine Verbindung von annähernd der Zusammensetzung Au_4Ni_3 bildet. Auf der goldreichen Seite des Diagramms verläuft diese Reaktion vollständig von links nach rechts, während die Verbindung mit steigender Temperatur und zunehmendem Nickelgehalt immer mehr dissoziiert, um von etwa 86 Atomproz. *Ni* an praktisch vollkommen zerfallen zu sein. Zugleich können wir aus Fig. 4b erkennen, dass die Bildung einer Verbindung in der Flüssigkeit, wie auch schon auf Grund anderer Überlegungen längst bekannt war, die Erniedrigung der Erstarrungstemperatur (bis zum Kristallisationsbeginn) vermindert, wenn durch die Verbindungsbildung die Konzentration des gelösten Stoffes herabgesetzt wird. Daher verläuft auch

die gemessene Liquiduskurve auf der goldreicheren Seite, wo die Verbindung kaum dissoziiert ist, zu Anfang ganz flach, während sie auf der nickelreichen Seite, weil hier die Verbindung einer starken Dissoziation unterliegt, gleich steil abfällt. Wäre die Verbindung bei der Kristallisation auch noch auf dieser Seite des Diagramms vorhanden, so würde die Liquiduskurve auch bei diesen Konzentrationen analog der mit Verbindungsbildung berechneten Kurve zuerst langsam abfallen. Da das Diagramm *Au—Ni* von W. Fraenkel und A. Stern nach sorgfältiger Homogenisierung der Mischkristalle aufgestellt wurde, dürfte es den wahren Gleichgewichtsverhältnissen nahezu entsprechen. Es ist daher anzunehmen, dass obige theoretische Betrachtungen in diesem System die wirklichen Zusammenhänge einigermassen gut wiedergeben.

III. Systeme mit kristallisierten Verbindungen.

Liegt im Zustandsdiagramm ein Minimum oder Maximum vor, so kann es sich bei der betreffenden Konzentration entweder um einen singulären Mischkristall handeln oder aber es besteht eine Verbindung, die die beiden reinen Komponenten isomorph aufzunehmen vermag. Zu ersterem Falle gehören z. B. die oben besprochenen Systeme *Ni—Pd*, *Au—Cu* und HgJ_2—$HgBr_2$. Auf den Zustand bei tieferen Temperaturen, unterhalb des Kristallisationsendes, kann auf Grund dieser Gleichgewichtsbetrachtungen allerdings nichts ausgesagt werden. Hier können sich mitunter noch im festen Zustand Reaktionen abspielen, die zu Verbindungsbildung und anderem mehr führen (z. B. im System *Cu—Au*). Als Beispiel für den zweiten der obengenannten Fälle, dass eine Verbindung im festen Zustand mit kongruentem Schmelzpunkt auftritt, soll hier das System *d*-Carvoxim—*l*-Carvoxim, dessen Schmelzdiagramm von J. H. Adriani[1]) gemessen worden ist, dienen. Im Schmelzdiagramm dieser beiden optischen Antipoden tritt bei 50 Molproz. ein ausgesprochenes Maximum auf. Schon Adriani hielt es für sehr wahrscheinlich, dass es sich hier um die kristallisierte racemische Verbindung handelt, auch wenn er in diesem Falle für ihre Existenz keinen sicheren Beweis erbringen konnte. Wollte man aus der Kurve des Kristallisationsendes mit Gleichung (8) theoretisch die dazugehörige Liquiduskurve berechnen, so würde man ein ganz schmales Kristallisationsintervall erwarten

---

[1]) J. H. Adriani, loc. cit.

(Fig. 5, gestrichelte Kurve). Gefunden wurde jedoch ein viel grösserer Unterschied zwischen der Zusammensetzung von Schmelze und Mischkristallen. Von den zahlreichen Versuchen, durch Berechnung eine der gefundenen entsprechende Liquiduskurve zu erhalten, führte nur ein einziger Weg zu einer allerdings vollkommenen Übereinstimmung. Die Voraussetzungen waren hierbei folgende. Bei 50 Molproz. liegt eine kristallisierte Verbindung vor, die kongruent schmilzt. Das System zerfällt demnach in zwei selbständige Teile: 1. das Schmelzdiagramm *d*-Carvoxim—racemische Verbindung und 2. in das Schmelzdiagramm *l*-Carvoxim—racemische Verbindung. Letztere, von der „Molekulargrösse“ $(d, l)_1$, nimmt in isomorpher Mischung die freien Komponenten von der „Molekulargrösse“ $(d)_1$ bzw. $(l)_1$ in das Kristallgitter auf. In der Schmelze bleibt bei allen Konzentrationen die racemische Verbindung $(d, l)_1$ unverändert und undissoziiert erhalten, während hier die freien aktiven Komponenten zu Doppelmolekülen $(d)_2$ und $(l)_2$ zusammentreten. In der Schmelze würde demnach das Molekular**gewicht** der racemischen Verbindung mit dem der optisch aktiven Komponenten übereinstimmen. Berechnet man unter diesen Bedingungen in beiden Teildiagrammen unabhängig voneinander (unter Benutzung der Schmelztemperaturen: *d*- bzw. *l*-Carvoxim 72°, racemische Verbindung 91·4° C) zu den gemessenen Werten nach Gleichung (7) und (8) die dazugehörige Konzentration der Mischkristalle bzw. der Schmelze und rechnet sie auf Molprozente des ganzen Systems *d*-Carvoxim—*l*-Carvoxim um, so erhält man die in Tabelle 7 und Fig. 5 (unterstrichene Punkte) angegebenen berechneten Werte. Sie fallen bei allen Konzentrationen vollkommen mit den gemessenen Kurven zusammen. Da es sich bei diesen Berechnungen stets nur darum handelt, chemische Gleichungen zu finden, die zu der **richtigen Teilchenzahl** in der Schmelze führen, so können mitunter mehrere Reaktionsschemata zum Ziel führen. In dem soeben besprochenen Falle schien dem Verfasser die gewählte Deutung die plausibelste zu sein.

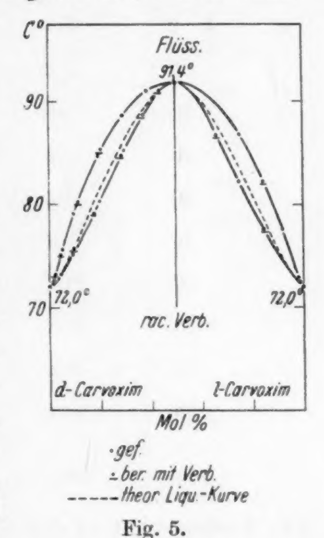


Fig. 5.

Tabelle 7. System *d*-Carvoxim—*l*-Carvoxim.
(Die gefundenen Werte nach J. H. Adriani.)

Molprozent *l*-Carvoxim	Gefunden		Berechnet		
	Krist.-Temp. in °C		Molprozent *l*-Carvoxim		
			theor. Flüss.	ber. mit krist. Verb. 1 : 1	
	Beginn	Ende		Flüss.	Mkr.
0	72·0	72·0	—	—	—
2	73				—
		—	—	—	
5	75·4				9·8
		73·0	—	2·6	
10	79·0				17·6
		75·0	—	5·2	
20	84·6				29·4
		80·0	18·9	11·7	
30	88·2				37·9
		85·0	28·5	20·7	
40	90·4				43·7
		—	—	—	
50	91·4				—
		91·4	—	—	
75	86·4				66·1
		82·0	76·5	84·1	
92	77·4				85·3
		—	—	—	
99	72·4				—
		—	—	—	
100	72·0	72·0	—	—	—

IV. Systeme mit in der Schmelze polymerisierenden Komponenten.

Als Beispiel soll hier das in mineralogischer wie auch petrographischer Hinsicht grundlegend wichtige System der Plagioklase mit den reinen Komponenten Anorthit $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ und Albit $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ besprochen werden. Den Isomorphismus dieser beiden Feldspate kann man bekanntlich nur dann verstehen, wenn man dem Anorthit den Albit in halber oxydischer Molekulargrösse zur Seite stellt:

Anorthit $CaAl_2Si_2O_8$,
Albit $NaAlSi_3O_8$.

N. L. Bowen[1]) hat vor einer Reihe von Jahren das Schmelzdiagramm dieses Systems mit grösster Sorgfalt nach der statischen Methode untersucht. Tabelle 8 enthält seine diesbezüglichen Mess-

[1]) N. L. Bowen, Am. J. Sci. **35**, 577 bis 599. 1913. Z. anorg. Ch. **82**, 283. 1913.

Tabelle 8. System Anorthit—Albit.
(Die gefundenen Werte nach N. L. Bowen.)

Molprozent Albit $NaAlSi_3O_8$	Gefunden		Berechnet		
	Krist.-Temp. in ° C		Molprozent $NaAlSi_3O_8$ in der Flüss.		Polymerisationsgrad von *Ab* in der Flüss. relativ zu *An*
	Beginn	Ende	theor.	ber. mit $(Al)_4$ in Flüss.	
0	1550	1550	0	0	—
6·0	—	interp. (1523)	7·43	24·2	2·34
16·66	1521				
		1465	20·7	51·3	2·9
33·33	1490				
		1372	40	72·7	3·86
50·0	1450				
		1287	57	84·1	4·96
66·66	1394				
		1205	72·3	91·3	5·07
75·0	1362				
		1175	—	—	—
77·5	—				
		1158	—	—	—
80·0	1334				
		—	—	—	—
88·9	1265				
		—	—	—	—
98	—				
		1100	—	—	—
100	(1095) extrap.	(1095) extrap.	—	—	—

ergebnisse. Die Molprozente beziehen sich auf letztere (übereinstimmende) Molekulargrössen. In Fig. 6 (S. 180) sind Bowens Resultate mit ausgezogenen Kurven wiedergegeben. Zufolge der statischen Arbeitsmethode darf angenommen werden, dass dieses Schmelzdiagramm trotz der grossen Zähigkeit namentlich der albitreicheren Schmelzen die richtigen Gleichgewichtsverhältnisse darstellt. Berechnet man aus der Soliduskurve theoretisch die zugehörige Liquiduskurve (in Fig. 6, gestrichelte Kurve), so würde man ein viel schmaleres Schmelzintervall erhalten, als von Bowen beobachtet wurde. Wollte man hier wie in den vorigen Systemen das Vorhandensein irgendeiner chemischen Verbindung zwischen den freien Komponenten im flüssigen oder kristallisierten Zustand annehmen, so würde man bei der Berechnung zu keiner nennenswerten Übereinstimmung mit den Messergebnissen gelangen. Auf Grund des Isomorphismus darf man voraussetzen, dass

Anorthit und Albit im Mischkristall die gleiche „Molekulargrösse“ haben, etwa:

$$CaAl_2Si_2O_8 \quad \text{und} \quad NaAlSi_3O_8$$

oder gleiche Vielfache dieser Grössen. Nach E. SCHIEBOLD[1]) ist Grund vorhanden, beiden Komponenten in den kristallisierten Plagioklasen doppelte Molekulargrösse zuzuerteilen. Wird dagegen angenommen, dass in der Schmelze der Albit relativ zum Anorthitmolekül erheblich polymerisiert ist, und erteilt man ihm hier bei allen Konzentrationen z. B. eine vierfache Molekulargrösse gegenüber dem Anorthit — bei An_1 also Ab_4 —, so erhält man bei der Berechnung der Liquiduskurve die in Tabelle 8 unter „ber.“ angegebenen Werte. Wie aus Fig. 6 ersichtlich ist (punktierte Kurve), legt sich die auf diese Weise berechnete Liquiduskurve besonders bei höheren Albitkonzentrationen bzw. niedrigeren Temperaturen einigermassen an die gemessene an. Bei höheren Temperaturen ist allerdings die Abweichung recht erheblich. Man muss daher annehmen, dass die Ursache der Abweichung in diesem System in hohem Mass von der Konzentration und der Temperatur abhängig ist. Die Annahme, dass in der Schmelze der Anorthit dissoziiert und nicht der Albit sich polymerisiert, könnte ebenfalls zu derselben Teilchenzahl führen. Folgende Tatsachen sprechen jedoch weit eher dafür, dass nicht der Anorthit, sondern der Albit in diesem System die Ursache der Abweichung von den theoretisch zu erwartenden Gleichgewichtsverhältnissen ist. Erstens zeigt Albit ganz deutlich ein erheblich schlechteres Kristallisationsvermögen als Anorthit; es ist bisher noch nicht gelungen, Albit aus seinen reinen Schmelzen (ohne fremde Zusätze) zum Kristallisieren zu bringen. Diese Feststellung .spricht schon sehr dafür, dass es sich beim Albit um einen Körper handelt, der gegenüber seinem kristallisierten Zustand in der Schmelze erheblich assoziiert ist. Diese Ver-

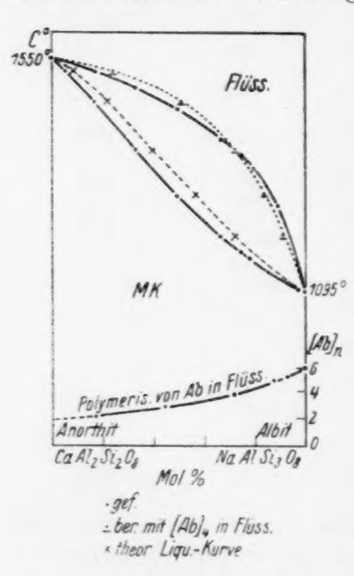


Fig. 6.

[1]) E. SCHIEBOLD, Ztrblt. Min. Geol. (A) **1929**, 382, 413.

mutung wird auch noch durch die im Vergleich zum Anorthit und Adular viel zu geringe Entropieänderung beim Schmelzen von Albit gestützt. Benutzt man folgende Schmelzwärmen:

Anorthit	29000 cal pro Mol	$CaAl_2Si_2O_8$ [1]),
Adular etwa	27860 ,, ,, ,,	$KAlSi_3O_8$ [2]),
Albit	12740 ,, ,, ,,	$NaAlSi_3O_8$ [3]),

so erhält man für die Entropieänderung beim Schmelzen $\frac{Q}{T}$ folgende Werte:

Anorthit	16·8,
Adular etwa	18·3,
Albit	9·3.

Beim Schmelzen von Albit wird somit vermutlich durch Freiwerden von Polymerisationswärme eine zu geringe Schmelzwärme gemessen. Auch diese Betrachtung spricht sehr dafür, dass der Albit in der Schmelze nicht aus einfachen Molekülen besteht.

Bowen hat seinerzeit die Gleichgewichtskurven dieses Systems mit Hilfe einer vereinfachten van Laarschen Gleichung unter Zugrundelegung obiger Schmelzwärmen berechnet und war zu einer sehr guten Übereinstimmung mit den Messergebnissen gekommen. Hieraus zog er den Schluss, dass sich die beiden Feldspate in ihren Schmelzen wie eine ideale Lösung verhalten. Vermutlich war bei seiner Berechnungsweise die Abweichung infolge von Polymerisation durch Benutzung obiger Schmelzwärme, die in sich schon eine Berücksichtigung der Polymerisationswärme enthält, kompensiert worden.

V. Phasengleichgewichte im festen Zustande in Systemen mit kontinuierlichen Mischkristallen.

Die Vermutung lag nahe, dass die oben aufgestellten Gleichungen ganz allgemein für temperaturkonzentrationsabhängige Gleichgewichte zwischen zwei Phasen in binären Systemen Gültigkeit haben. Es soll nunmehr gezeigt werden, dass sich die Gleichungen auch mit Erfolg auf Umwandlungen innerhalb von Mischkristallreihen anwenden lassen. Hier ist der Fall insofern besonders günstig, als die beiden Komponenten am Mischkristall in jeder Modifikation jeweils mit gleicher „Molekulargrösse“ teilnehmen. Daher sind hier im allgemeinen, sofern

[1]) N. L. Bowen, loc. cit. [2]) H. E. Boeke und W. Eitel, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie, 2. Aufl., S. 74. 1923. [3]) N. L. Bowen, loc. cit.

das wahre Gleichgewicht erreicht war, weniger Komplikationen zu erwarten, als beim Übergang von kristallin zu flüssig.

Als Beispiele sollen hier die Systeme $NaOH-KOH$, $Na_2MoO_4-Na_2WO_4$ und $Na_2SO_4-Na_2CrO_4$ dienen. Ersteres Systen ist von G. v. HEVESY[1]) untersucht worden, das zweite von H. E. BOEKE[2]) und das letzte von E. FLACH[3]).

Im System $NaOH-KOH$ sind sowohl die α- als auch die β-Modifikationen der beiden Komponenten vollkommen mischbar miteinander.

Tabelle 9. System $NaOH-KOH$.
(Die gefundenen Werte nach G. v. HEVESY.)

Molproz. *KOH*	Gefunden				Berechnet		
	Krist.-Temp. in ° C		Umw.-Temp. in ° C		Temp. in ° C	Molprozent *KOH*	
	Beginn	Ende	Beginn	Ende		α Mkr. gef.	Flüss. ber.
100	360	360	248	248	347	95·2	93·5
95·2	350		246		312	82·6	78·1
		347		246			
82·6	325		231		286	74·1	68·6
		312		227			
74·1	297		219		250	64·6	59·8
		286		215			
64·6	264		208				
		250		207			
56·7	242		—				
		233		197			
47·3	200		190				
		198		187			
43·7	191		185	·			
		191		—			
42·0	188		180				
		188		180			
38·7	185		180				
		185		180			
—	—		—				
		—		—			
—	—		—				
		—		—			
0	318·0	318·0	299·6	299·6			

Temp. in ° C	Molprozent *KOH*	
	α Mkr. gef.	β Mkr. ber.
231	82·6	84·6
219	74·1	76·4
208	64·6	65·5

[1]) G. v. HEVESY, Z. physikal. Ch. **73**, 667 bis 684. 1910. [2]) H. E. BOEKE, Z. anorg. Ch. **50**, 361. 1906. [3]) E. FLACH, Diss., Leipzig 1912.

Fig. 7 (vgl. auch Tabelle 9) gibt dieses Schmelzdiagramm wieder[1]). Sowohl die Schmelz- wie auch die Umwandlungskurve zeigen ein deutliches Minimum. Unter Benutzung der Schmelz- bzw. der Umwandlungstemperaturen der reinen Komponenten lassen sich in diesem System nach Gleichung (7) und (8) sowohl das Schmelz- wie auch das Umwandlungsintervall (vgl. Fig. 7) in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Messergebnissen berechnen.

Benutzt man obige Gleichungen für Umwandlungserscheinungen, so beziehen sich T_b, T_a und T_x auf die Umwandlungstemperaturen der reinen Komponenten und die Gleichgewichtstemperatur, während a und b bzw. a' und b' die Molkonzentrationen in den Modifikationen oberhalb bzw. unterhalb der Umwandlungstemperatur bedeuten.

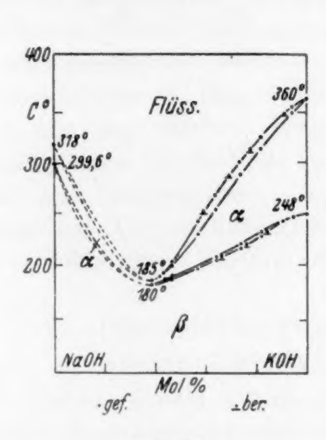


Fig. 7.

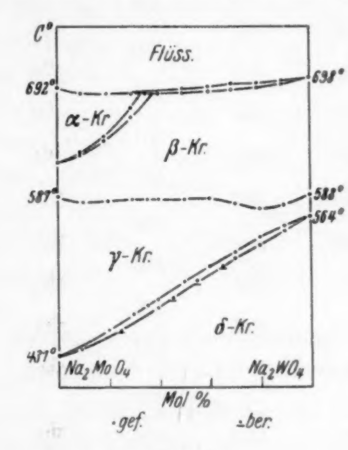


Fig 8

Das System Na_2MoO_4—Na_2WO_4 gibt Fig. 8 wieder (vgl. Tabelle 10). Hier soll von den komplizierteren Gleichgewichtsverhältnissen zwischen der Schmelze und der α- bzw. β-Phase abgesehen werden, und nur die Phasengleichgewichte $\beta \rightleftarrows \gamma$ und $\gamma \rightleftarrows \delta$ sollen näher besprochen werden. Die Umwandlungstemperatur $\beta \rightleftarrows \gamma$ ist bei beiden reinen Komponenten praktisch vollkommen gleich (Na_2MoO_4 $= 587°$ C, $Na_2WO_4 = 588°$ C). Da die Mischungen eine nur kaum merkliche Erniedrigung der Umwandlungstemperatur zeigen, entspricht es

[1]) Da in der Originalarbeit durch irgendwelchen Druckfehler die Angaben der Tabelle mit der $NaOH$-reichen Seite des Diagramms nicht übereinstimmen, werden hier diese Konzentrationen weggelassen.

Tabelle 10. System $Na_2MoO_4-Na_2WO_4$.
(Die gefundenen Werte nach H. E. Boeke.)

Molproz. Na_2WO_4	Gefunden				Berechnet		
	Umw.-Temp. in ° C $\beta \rightleftarrows \gamma$		Umw.-Temp. in ° C $\gamma \rightleftarrows \delta$		Temp. in ° C	Molprozent Na_2WO_4	
	Beginn	Ende	Beginn	Ende		γ Mkr. gef.	δ Mkr. ber.
0	587	587	431	431	455	20	23
10	579		—		484	40	45
		579		—			
20	580		455		503	50	55
		580		—			
30	581		470		516	60	64
		581		—			
35	581		478		530	70	74
		581		—			
40	581		484		—	—	—
		581		475			
50	581		503		—	—	—
		581		494			
60	582		516		—	—	—
		582		505			
70	576		530		—	—	—
		576		522			
80	572		544		—	—	—
		572		543			
90	575		555		—	—	—
		575		550			
100	588	588	564	564	—	—	—

Tabelle 11. System $Na_2CrO_4-Na_2SO_4$.
(Die gefundenen Werte nach E. Flach.)

Molprozent Na_2CrO_4	Gefunden	Berechnet
	Umw.-Beg. in ° C	Molprozent Na_2CrO_4 im Mk.
0	413	—
11·25	388	—
22·2	362	—
43·2	318	35·5
63·1	282	56·8
82	253	—
100	235	—

durchaus den Erwartungen, dass hier kein Umwandlungsintervall beobachtet wurde. Die Umwandlung $\gamma \rightleftarrows \delta$ verläuft nahezu wie in idealen Lösungen. Die berechneten Werte des Endes der Umwandlung der γ-Mischkristalle fügen sich gut in die gefundene Kurve ein.

Im System $Na_2SO_4-Na_2CrO_4$ konnte von E. Flach für das Ende der Umwandlung bei der Abkühlung nur festgestellt werden, dass sie in mittleren Konzentrationsbereichen etwa 10° bis 14° C unterhalb des Umwandlungsbeginns erfolgt ist. Die berechneten Werte fügen sich auch hier gut in die angenähert ermittelte untere Gleichgewichtskurve ein (Fig. 9, Tabelle 11).

Aus den soeben besprochenen drei Diagrammen ist deutlich zu ersehen, dass die hier aufgestellten Gleichungen sich auch auf Umwandlungsgleichgewichte im kristallisierten Zustand anwenden lassen.

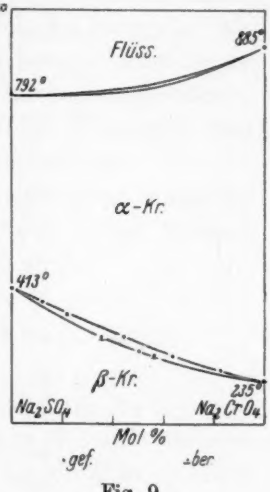


Fig. 9.

VI. Phasengleichgewichte in Systemen mit Umwandlungen im flüssigen Zustand (bei „flüssigen" Mischkristallen).

Seinerzeit ist u. a. besonders von A. Prins, eine Reihe von binären Systemen untersucht worden, deren reine Komponenten im flüssigen Zustand eine Umwandlungstemperatur anisotrop $\rightleftarrows$ isotrop haben. Die flüssigen Mischungen zeigten entsprechend ein Umwandlungsintervall. Hier soll das System *p*-Azoxyanisol—*p*-Azoxyphenetol näher behandelt werden, weil bei diesen Stoffen von Schenck[1]) auf Grund spezieller Untersuchungen der Schluss gezogen worden ist, dass sie beide sowohl im anisotropen wie auch im isotropen flüssigen Zustand einfache Molekulargrösse haben. Komplikationen durch Polymerisation der einzelnen Komponenten waren in diesem System daher weniger zu befürchten. Fig. 10 gibt das von A. Prins[2]) untersuchte Zustandsdiagramm dieser beiden Stoffe wieder (siehe Tabelle 12). Die Flüssigkeitsmischung ist bei höheren Temperaturen isotrop, unterhalb des Umwandlungsintervalls dagegen anisotrop; schliesslich erstarrt sie

[1]) Vgl. H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte usw., Heft I, S. 151. [2]) A. Prins, Z. physikal. Ch. 67, 689 bis 724. 1909.

Tabelle 12. *p*-Azoxyanisol—*p*-Azoxyphenetol.
(Die gefundenen Werte nach A. PRINS.)

Molprozent *p*-Azoxy-phenetol	Gefunden		Berechnet
	Umw.-Temp. in °C		Molprozent *p*-Azoxy-phenetol in isotr. Flüss.
	Beginn	Ende	
0	135·5	135·5	—
5	136·1	136·5	—
10	137·2	137·8	9·6
25	141·4	141·8	23·8
40	145·8	146·3	38·3
50	149·2	149·6	48·2
60	152·4	152·8	58·5
75	157·4	158·0	73·4
95	164·6	165·2	94·4
100	167·3	167·3	—

wie ein normales eutektisches System. Das Umwandlungsintervall $Flüss._{isotr.} \rightleftarrows Flüss._{anis.}$ ist nur sehr schmal, da die Umwandlungstemperaturen der beiden reinen Komponenten recht ähnlich sind (408·5 bzw. 440·3° abs.). Die mit Gleichung (8) berechneten Werte für das Ende des Isotropwerdens der Mischungen beim Erhitzen fügen sich sehr gut in die gefundene Kurve ein. Hierbei wurde mit *a* und *b* die Konzentration der isotropen Flüssigkeit und mit *a'* bzw. *b'* die der anisotropen bezeichnet. Durch die gute Übereinstimmung der berechneten mit der gefundenen Kurve wird die oben erwähnte Feststellung von SCHENCK durchaus bestätigt. Denn würde in den flüssigen Mischungen eine Polymerisation der einzelnen Komponenten einsetzen, so wäre der Assoziationsgrad höchstwahrscheinlich ebenso wie im schon besprochenen System Anorthit—Albit erheblich abhängig

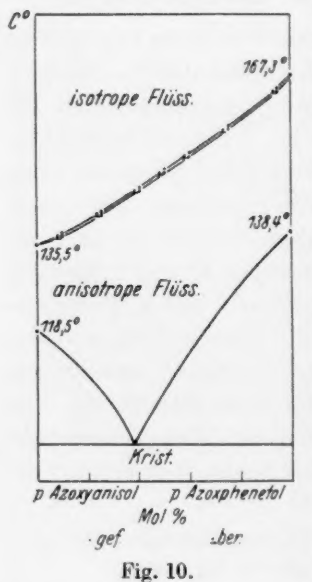


Fig. 10.

von der Konzentration und von der Temperatur. Eine so gute Übereinstimmung hätte dann also bei der Berechnung nicht erhalten werden können. Zugleich erkennt man aus der Gültigkeit der Gleichungen, dass es sich bei derartigen Stoffen tatsächlich um eine richtige Phasenumwandlung handelt. Die besonders gute Übereinstimmung der Berechnung mit den Messungsergebnissen beruht hier unter anderem darauf, dass in derartigen flüssigen Systemen kaum Verzögerungen in der Einstellung des Gleichgewichts auftreten, die Messungen also die wahren Gleichgewichtsverhältnisse richtig wiedergeben.

Durch die hier behandelten Beispiele ist nunmehr gezeigt worden, dass die oben aufgestellten Beziehungen ganz allgemein auf Phasengleichgewichte in binären Systemen anzuwenden sind.

VII. Ermittlung von Molekulargewichten in Systemen mit Mischkristallen.

Aus dem bisherigen, besonders aus der Behandlung des Systems Anorthit-Albit, konnte man schon entnehmen, dass die hier benutzten Gleichgewichtsbeziehungen in zahlreichen Fällen ein Mittel in die Hand geben, Aussagen über die Molekulargrösse, Auftreten von Verbindungsmolekülen, sowie Dissoziationserscheinungen im flüssigen Zustand zu machen. Besonders wichtig dürfte sein, dass man hierbei unabhängig von der Konzentration und von der Kenntnis irgendwelcher Schmelz- oder Lösungswärmen ist. Kennt man die Molekulargrösse der e i n e n Komponente im flüssigen Zustand, so lässt sich die Molekulargrösse bzw. der Dissoziationszustand der anderen in der Flüssigkeit berechnen. Man braucht hierfür nur die Schmelzpunkte der beiden reinen Komponenten und die Konzentration der bei der Temperatur T_x miteinander im Gleichgewicht befindlichen Schmelze und der Mischkristalle in Gewichtsprozenten zu bestimmen.

Hier soll an Hand eines Beispiels die Ermittlung der Molekulargrösse bzw. des Polymerisationsgrades einer Komponente im flüssigen Zustand näher besprochen werden.

Wir geben der Gleichung (8) hierzu folgende Gestalt, indem wir von Molprozenten auf Konzentrationen in Gramm übergehen:

$$\frac{M_a}{M_b} = \frac{1 - \frac{G'_a}{G'_b} \cdot \frac{M'_b}{M'_a} \cdot \frac{T_x - T_a}{T_a}}{\frac{G'_a}{G'_b} \cdot \frac{M'_b}{M'_a} - \frac{T_x - T_b}{T_b}} \cdot \frac{G_a}{G_b}. \tag{9}$$

In dieser Gleichung bedeuten G_a und G_b die Konzentrationen der beiden Komponenten in Gramm in der Schmelze, G'_a und G'_b desgleichen in den Mischkristallen; M_a, M_b und M'_a, M'_b die Molekulargewichte der beiden Komponenten in der Schmelze bzw. in den Mischkristallen. Kennt man die chemische Formel der reinen Komponenten, so wird es im allgemeinen nicht schwer fallen, die zufolge ihres Isomorphismus zusammenpassenden Molekularformeln für den festen Zustand zu finden. Ob die beiden Komponenten im Mischkristall dann wirklich diese Molekulargrösse oder ein Vielfaches derselben haben, ist für diese Berechnung ohne Einfluss, da die Molekulargrössen im festen Zustand in die Formel als Quotienten eingehen. Durch Bestimmen der Schmelzpunkte der beiden reinen Komponenten und der Gleichgewichtstemperatur T_x sowie der Zusammensetzung der Mischkristalle, die sich bei Beginn der Erstarrung einer Schmelze von bekannter Konzentration der beiden Komponenten ausscheiden, lässt sich mit Hilfe von Gleichung (9) der Quotient aus den Molekulargewichten der Komponenten in der Schmelze berechnen. Hat man auf Grund von anderen Beobachtungen gewisse Anhaltspunkte für die Molekulargrösse der einen Komponente im flüssigen Zustand, so ist damit das Molekulargewicht der anderen gegeben.

Setzen wir im System Anorthit—Albit, für deren Mischkristalle, wie oben ausgeführt wurde, nur die stöchiometrischen Formeln $CaAl_2Si_2O_8$ und $NaAlSi_3O_8$ oder gleiche Vielfache derselben in Betracht kommen, für alle flüssigen Mischungen die Molekulargrösse des Anorthits gleich Eins, so können wir nach Gleichung (9) aus den Messungen von Bowen[1]) den jeweiligen Polymerisationsgrad des Albits in der Schmelze relativ zum Anorthit ermitteln. In obiger Tabelle 8 sind in der letzten Spalte die auf diese Weise berechneten Werte des relativen Polymerisationsgrades des Albits in den Schmelzen von verschiedener Konzentration angegeben. Die in Fig. 6 unten eingezeichnete Kurve stellt die Resultate dieser Berechnung graphisch dar. Wir erkennen aus Fig. 6, dass die Molekulargrösse von Albit in den Plagioklasschmelzen sich mit der Temperatur und der Konzentration erheblich ändert. In reinen Albitschmelzen dürfte der Albit entsprechend der Extrapolation etwa sechsfach polymerisiert sein. Bei höheren Temperaturen und in durch Anorthit stark verdünnten Schmelzen nähert sich der Albit der doppelmolekularen Formel. Er-

[1]) N. L. Bowen, loc. cit.

teilt man dem Anorthit in diesen Schmelzen ein einfaches Molekulargewicht, wie es sich aus seiner gewöhnlichen oxydischen Formel ergibt: $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$, so würde hieraus folgen, dass der Albit bei dieser hohen Verdünnung ebenfalls bis auf seine einfache oxydische Molekularformel $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ dissoziiert ist. Dieses Ergebnis dürfte wohl kaum befremdend wirken[1]).

In einer früheren Arbeit[2]) hatte der Verfasser schon gezeigt, dass sich aus der Lage des Eutektikums mit Hilfe der eutektischen Gleichung (4) Molekulargewichte berechnen lassen. Damals konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden, auf welchen Aggregatzustand — den kristallisierten oder flüssigen — sich die so ermittelten Molekulargrössen der Komponenten beziehen. Da das Eutektikum derjenigen Konzentration entspricht, bei der die Schmelztemperaturen der beiden Komponenten gleich sind — also der Quotient $\frac{t_b}{t_a}$ bzw. $\frac{b'}{a'} = 1$ ist, so kann man nunmehr an Hand der Gleichung (9) leicht erkennen, dass die mit Hilfe der eutektischen Gleichung aus der Lage des eutektischen Punktes ermittelten Molekulargrössen sich nur auf den flüssigen Zustand beziehen können.

VIII. Theoretische Betrachtungen.

Die bisherigen thermodynamisch abgeleiteten Beziehungen für die Gleichgewichte zwischen zwei Komponenten, die beim Erstarren eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen geben, waren alle aus begreiflichen Gründen recht kompliziert gebaut. So leitete z. B. Bowen eine Gleichung ab[3]), die eine etwas vereinfachte Form der von van Laar[4]) aufgestellten Beziehung darstellte. Sie hatte folgende Gestalt:

$$\frac{a}{a'} = e^{\frac{Q_a}{R}\left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_x}\right)}$$

und entsprechend für die andere Komponente:

$$\frac{b}{b'} = e^{\frac{Q_b}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_x}\right)}.$$

---

[1]) Auf der Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft im September 1929 (vgl. Ztrblt. Min. Geol. (A) **1929**, 412; Fortschr. d. Min. **14**, 41. 1929) habe ich in meinem Vortrag über dieses Thema etwas niedrigere Molekulargrössen für den Albit berechnet. Diese Angaben sind nunmehr im obigen Sinn zu korrigieren.

[2]) Z. anorg. Ch. **173**, 1. 1928. [3]) N. L. Bowen, loc. cit. [4]) J. J. van Laar, Z. physikal. Ch. **55**, 435. 1906.

Sie enthält neben den in dieser Arbeit schon benutzten Grössen die Schmelzwärmen der beiden reinen Komponenten. Diese Gleichung gilt entsprechend ihrer Ableitung nur für Stoffe, die beim gegenseitigen Lösen im festen wie auch im flüssigen Zustand keine Volumenveränderung und keine Wärmetönung zeigen. Ebenso dürfen die Komponenten in der Schmelze weder sich polymerisieren noch dissoziieren. van Laars Gleichung hatte allgemeinere Gültigkeit, da sie auch die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte mitberücksichtigte. Für den praktischen Gebrauch muss sie jedoch ebenfalls unter Zuhilfenahme gewisser Voraussetzungen vereinfacht werden.

In den letzten Jahren haben sich verschiedene Forscher, vor allem P. Debye und E. Hückel, N. Bjerrum, W. Orthmann u. a.[1]), mit Lösungen auch höherer Konzentration befasst. Da sich diese Arbeiten in erster Linie mit wässerigen Lösungen von Elektrolyten beschäftigten und vor allen Dingen den Zweck hatten, die Abweichung ihrer Eigenschaften von den nach der klassischen Dissoziationstheorie erwarteten zu erklären, liessen sie sich vorläufig auf die hier betrachteten heterogenen Gleichgewichte nicht anwenden.

In den vom Verfasser aufgestellten Gleichungen, ebenso wie in den früher von ihm für die Dampfdrucke in konzentrierten Lösungen benutzten, fällt vor allem auf, dass sie keinerlei Wärmegrössen enthalten.

Die allgemeine Beziehung (6):

$$\frac{T_b - b' T_x}{T_b} : \frac{T_a - a' T_x}{T_a} = a : b.$$

lässt sich ebenso wie bei den Dampfdrucken in zwei Teilgleichungen zerlegen:

$$\frac{a}{b} = \frac{a'}{b'} \cdot \left(\frac{T_b}{T_a}\right)^c \tag{10}$$

und

$$\frac{T_b}{T_a} = \left(\frac{T_b - b' T_x}{T_a - a' T_x} \cdot \frac{b'}{a'}\right)^{\frac{1}{c+1}}. \tag{11}$$

Der Exponent c ist von der Konzentration abhängig. Für das System $Pd-Ni$ und HgJ_2-HgBr_2 ist er für die verschiedenen Kon-

[1]) Vgl. hierzu die zusammenfassenden Aufsätze: E. Hückel, Ergebn. d. exakt. Naturw. 3, 199. N. Bjerrum, Ergebn. d. exakt. Naturw. 5, 125. W. Orthmann, Ergebn. d. exakt. Naturw. 6, 155.

zentrationen berechnet worden, indem Gleichung (10) folgende Gestalt gegeben wurde[1]):

$$c = \frac{\lg \frac{a'}{b'} - \lg \frac{a}{b}}{\lg \frac{T_a}{T_b}}. \tag{12}$$

Der Wert des Exponenten c lässt sich analog wie bei den Dampfdruckgleichungen sehr gut mit folgender Näherungsgleichung berechnen:

$$c \sim \left(\frac{dT_x}{dx}\right)_{\text{gef.}} : \left(\frac{dT_x}{dx}\right)_{\text{id.}}. \tag{13}$$

Hier bedeutet der erste Differentialquotient auf der rechten Seite der Gleichung (13) die in dem betreffenden System auftretende Erniedrigung des Kristallisationsbeginns, wenn man einer Schmelze von der Konzentration x der einen Komponente noch eine geringe Menge derselben zugibt. Der andere Differentialquotient enthält die entsprechende Temperaturerniedrigung in einem idealen System mit denselben Schmelzpunkten der reinen Komponenten. Letzterer Differentialquotient ist somit gleich der Temperaturdifferenz $T_a - T_b$, dividiert durch die Gesamtzahl der Moleküle $a + b$. Wir können daher Gleichung (13) folgende Gestalt geben:

$$c \sim \left(\frac{dT_x}{dx}\right)_{\text{gef.}} : \left(\frac{T_a - T_b}{a + b}\right).$$

In der Praxis wird man sich im allgemeinen wohl an Stelle des ersten Differentialquotienten mit dem entsprechenden Differenzenquotienten begnügen. Um die Brauchbarkeit obiger Näherungsgleichung (13) zu zeigen, seien nach:

$$c' = \left(\frac{\Delta T_x}{\Delta x}\right)_{\text{gef.}} : \frac{T_a - T_b}{a + b} \tag{14}$$

für die besonders sorgfältig gemessenen Systeme $Pd-Ni$ und HgJ_2-HgBr_2 die Exponenten bei verschiedenen Konzentrationen nach Gleichung (12) und nach der Beziehung (14) berechnet. In den Tabellen 2 bzw. 4 sind sie in den beiden letzten Spalten einander

[1]) In der zitierten früheren Arbeit des Verfassers, Z. anorg. Ch. 181, 203. 1930, muss Gleichung (11) auf S. 217 folgendermassen korrigiert werden:

$$C = \frac{\lg \frac{a'}{b'} - \lg \frac{a}{b}}{\lg \frac{P_a}{P_b}}.$$

gegenübergestellt. In Fig. 11 ist die Abhängigkeit des Exponenten von der Konzentration der jeweiligen flüssigen Phase dargestellt. Man erkennt aus Fig. 11, dass der Exponent in solchen Systemen mit recht tiefem Schmelzpunktminimum sich mit der Konzentration erheblich ändert. Bei der Konzentration des Minimums muss der Wert des Exponenten durch Null gehen, da der erste Differentialquotient der Beziehung (13) in einem Minimum oder auch Maximum den Wert Null annimmt. Zugleich sieht man an Hand von Fig. 11, dass der nach (12) berechnete Wert von c innerhalb der Fehlergrenzen mit dem nach (14) ermittelten Wert von c' gut übereinstimmt.

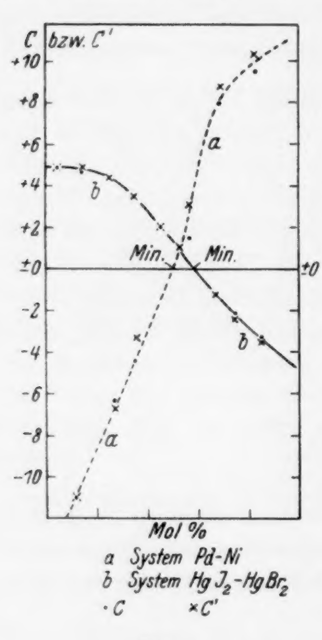


Fig. 11.

Genau wie bei den früher vom Verfasser aufgestellten Dampfdruckgleichungen gibt uns auch hier die Konzentrationsabhängigkeit des Exponenten c an, in welchem Mass das betreffende System von einer idealen Lösung abweicht.

In dem Exponenten c müssen also Grössen enthalten sein, die neben der Wärmetönung bei der betreffenden Phasenänderung der beiden reinen Komponenten auch noch die Mischungswärmen derselben berücksichtigen.

Da bei der Kombination der beiden empirischen Gleichungen (10) und (11) zu der allgemeinen Beziehung (6) der Exponent c eliminiert wird, ist es jetzt nicht mehr so überraschend, dass letztere Formel so allgemeine Gültigkeit hat. Hierdurch erklärt es sich, dass diese neuen Beziehungen der Dampfdruck- bzw. Gefrierpunktserniedrigung in konzentrierten Lösungen auch bei nichtidealen Systemen ihre Gültigkeit behalten. Bedingung ist hierbei, dass die beiden Komponenten im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind, und dass bei der betreffenden Phasenänderung die Teilchenzahl der Komponenten — bzw. der Quotient — sich nicht ändert.

Auf den Gleichgewichtsexponenten und seinen Zusammenhang mit Schmelz- bzw. Umwandlungs- und Lösungswärme soll in einer späteren Arbeit näher eingegangen werden.

Entsprechend wie die Dampfdruckgleichung unabhängig von der Temperatur war, ist obige Gleichung (6) voraussichtlich unabhängig vom äusseren Druck. Da es sich hier um flüssige und kristallisierte Phasen handelt, dürften auch die beiden Teilgleichungen (10) und (11) bzw. die Konzentrationskurve des Gleichgewichtsexponenten c gegenüber der Temperaturabhängigkeit von Dampfdrucken nur relativ wenig vom äusseren Druck beeinflusst werden.

Wie schon früher vom Verfasser erwähnt wurde[1]), lassen sich auf demselben Wege auch entsprechende empirische Gleichungen für Mehrstoffsysteme angeben.

IX. Allgemeine Anwendungsmöglichkeiten der neuen Beziehungen.

Am Anfang dieser Arbeit wurde schon als Hauptziel dieser Betrachtungen ihre Anwendung auf Probleme der geochemischen Verteilung der Elemente bzw. der Mineralkomponenten bei der Kristallisation aus flüssigen Medien genannt. Die allgemeine Beziehung (6) stellt in vieler Hinsicht solch eine Verteilungsgleichung dar. Bei binären Systemen gibt sie uns bei Kenntnis der Schmelzpunkte der beiden reinen Komponenten und der Ausscheidungstemperatur die Anreicherung der einen Komponente gegenüber ihrer Konzentration in der flüssigen Phase an. Hierbei wird in gewissen Fällen als Korrektur zu berücksichtigen sein, dass die Kristallisation in der Natur mitunter bei einem Druck erfolgt ist, dessen Unterschied von dem gewöhnlichen Atmosphärendruck nicht mehr zu vernachlässigen ist, wenn man auf letzteren bezogene Schmelzpunkte der reinen Komponenten benutzt. Mit Hilfe der bekannten Gleichung von Clausius und Clapeyron:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{Q}$$

wird man dann mitunter eine genügende Korrektur der Schmelzpunkte der reinen Komponenten anbringen können.

Sollte durch äussere Ursachen, möglicherweise auch durch weitere am Mischkristall nicht beteiligte Lösungsgenossen, das Verhältnis der Erstarrungstemperaturen der reinen Komponenten sehr erheblich geändert sein, so kann der Fall eintreten, dass diejenige Komponente, die unter gewöhnlichen Verhältnissen den höheren Schmelzpunkt hat, sich jetzt erst bei tieferer Temperatur aus der Lösung auszuscheiden

[1]) E. Kordes, Z. anorg. Ch. 181, 224. 1929.

beginnt als die andere. Hierdurch würde eine Umkehrung der Ausscheidungsfolge im Mischkristall hervorgerufen werden (sofern die Schmelztemperaturen der Mischungen stetig vom niederen zum höheren Schmelzpunkt der beiden reinen Komponenten ansteigen). Vielleicht wird hierdurch die Tatsache erklärt, dass in Plagioklasen der kristallinen Schiefer der Kern mitunter albitreicher als der Rand ist, während bei einer normalen Kristallisation aus der binären Schmelze bei Schichtbildung der Kern mehr Anorthit enthält.

Im Zusammenhang mit dieser petrographischen Anwendung der Untersuchungen an konzentrierten Lösungen sei auch auf eine weitere Verwendung der seinerzeit vom Verfasser empirisch gefundenen eutektischen Gleichungen hingewiesen. Die allgemeine eutektische Gleichung (4) ist oben schon erwähnt worden; sie hatte folgende Gestalt:

$$\frac{T_b - T_e}{T_b} : \frac{T_a - T_e}{T_a} = a : b. \tag{4}$$

Auch diese Beziehung liess sich in zwei Teilgleichungen zerlegen[1]):

$$\left(\frac{T_b}{T_a}\right)^c = \frac{a}{b} \tag{15}$$

und

$$\left(\frac{T_b - T_e}{T_a - T_e}\right)^{\frac{1}{c+1}} = \frac{T_b}{T_a}.$$

Es konnte gezeigt werden, dass der eutektische Gleichgewichtsexponent vom äusseren Druck nicht merklich abhängig ist[2]). Kennt man somit T_b und T_a sowie die eutektische Temperatur und die dazugehörige Konzentration bei gewöhnlichem äusseren Druck, so lässt sich der eutektische Gleichgewichtsexponent c berechnen. Hat sich das Eutektikum aus denselben Komponenten bei einem höheren Druck ausgeschieden, so ist seine Konzentration eine andere. Durch Einsetzen dieser Konzentration in Gleichung (15) kann man mit Hilfe des bei gewöhnlichem Druck erhaltenen Wertes für c den bei dem betreffenden Druck vorhanden gewesenen Quotienten $\frac{T_b}{T_a}$ finden. Aus der gemessenen oder nach der Gleichung von Clausius und Clapeyron berechneten Druckabhängigkeit der Schmelztemperaturen der beiden reinen Komponenten lassen sich die zum obigen Quotienten passenden

[1]) E. Kordes, Z. anorg. Ch. 167, 98. 1927. [2]) E. Kordes, Z. anorg. Ch. 169, 246 bis 250. 1928. In den ursprünglichen eutektischen Gleichungen ist $k = \frac{1}{c+1}$.

Temperaturen ermitteln; mit ihrer Hilfe erhält man nunmehr aus Gleichung (4) die dazugehörige eutektische Temperatur. Zugleich wissen wir auch aus der Ermittelung der Schmelztemperaturen, bei welchem äusseren Druck die Erstarrung des betreffenden Eutektikums erfolgt ist. Aus der Abweichung der bei höherem Druck erhaltenen Konzentration des Eutektikums von der bei gewöhnlichem Druck beobachteten können wir somit auf diesem Wege die betreffende eutektische Temperatur und zugleich auch den dazugehörigen äusseren Druck ermitteln. Sollte man in der Natur ein eutektisches Gemenge finden, das aus einer binären flüssigen Schmelze erstarrt ist, so können wir seine Zusammensetzung als angenähertes geologisches Thermometer und zugleich auch Manometer benutzen. In der Praxis wird man allerdings wohl nur selten in den glücklichen Besitz geeigneter natürlicher Gesteine gelangen, die aus einem derartigen binären Eutektikum bestehen und ohne dass in der Schmelze bei ihrer Ausscheidung weitere Komponenten in nennenswerter Menge vorhanden waren.

Eine weitere Anwendung der neuen empirischen Gleichgewichtsbeziehungen ist uns in der Unterscheidung isodimorpher Stoffe von solchen mit beschränkter Mischbarkeit im kristallisierten Zustand gegeben. Bisher konnte man hierbei den Beweis beschränkter Mischbarkeit nur dadurch erbringen, dass man einen dritten Stoff fand, mit dem beide Komponenten des Systems eine geschlossene Reihe von Mischkristallen gaben. Hierdurch war die Möglichkeit einer Isodimorphie gleichzeitig ausgeschlossen. Liegt ein Schmelzdiagramm zweier isodimorpher Stoffe vor, so kann man aus den zusammengehörigen Gleichgewichtskurven den jeweiligen instabilen Erstarrungspunkt der isomorphen Modifikation der anderen Komponente berechnen. Erhält man hierbei bei verschiedenen Konzentrationen desselben Kurvenpaares stets angenähert den gleichen berechneten Schmelzpunkt der anderen Komponente, so liegt Isodimorphie vor. Im Falle von beschränkter Mischbarkeit im festen Zustand würde die Berechnung fortlaufend zu anderen Schmelztemperaturen führen.

Dass obige Gleichungen sich ganz besonders gut zur Verfolgung von fraktionierten Kristallisationen eignen, liegt auf der Hand. Hierfür sollen nunmehr vor allem binäre Mischkristallreihen mit einem am Mischkristallbau nicht teilnehmenden dritten Stoff als Lösungsmittel experimentell untersucht werden. Dieser Fall spielt gerade in der Natur eine ganz besonders grosse Rolle, namentlich bei der Kristalli-

sation von Mineralien aus wässerigen Lösungen. Auch die Anreicherung von Radium bei der Fällung mit Bariumsalzen gehört in diese Gruppe von Mischkristallbildungen.

Zusammenfassung.

Für die Gleichgewichte zwischen binären Mischkristallreihen und ihren Schmelzen werden Beziehungen angegeben, die den früher vom Verfasser mitgeteilten empirischen Dampfdruckgleichungen analog sind. Diese Gleichungen gelten, wie an Beispielen gezeigt wird, sowohl für ideale wie auch nichtideale Systeme bei allen Konzentrationen.

Dieselben empirischen Gleichungen lassen sich auch auf die Gleichgewichte bei Umwandlungen von Mischkristallen im festen Zustand und beim Übergang von anisotropen Flüssigkeitsgemischen (sogenannten flüssigen Mischkristallen) in den isotropen Zustand anwenden. An Hand zahlreicher von anderen Forschern gemessener Zustandsdiagramme wird der Beweis für die allgemeine Gültigkeit dieser empirischen Gleichungen erbracht.

Es wird die Anwendung dieser Beziehungen auf geochemische Probleme, auf den Zonenbau der Plagioklase, auf die Unterscheidung zwischen Isopolymorphie und begrenzter Mischbarkeit im festen Zustand und anderes mehr besprochen.

Zugleich wird die Möglichkeit, die früher vom Verfasser aufgestellten eutektischen Gleichungen als geologisches Thermometer und Barometer zu verwenden, im Prinzip diskutiert.

Leipzig, Mineralogisches Institut der Universität.
November 1930.

Zur Kenntnis der Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren[1]).

Beitrag zur Theorie der Lokalelemente.

Von

W. Guertler und **B. Blumenthal.**

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 12. 30.)

1. Gegenwärtiger Stand der Forschung über die Theorie der Lokalelemente.

Die Grundlage für die Erforschung der Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren ist die Theorie der Lokalelemente. Sie wurde bereits im Jahre 1830 von de la Rive[2]) geschaffen und erhielt ihre mathematische Formulierung durch Ericson-Aurén und Palmaer[3]). Danach bilden sich an der Oberfläche des Metalles in einem Elektrolyten zwischen dem Metall selbst als Anode und seinen edleren Verunreinigungen als Kathode örtliche galvanische Ströme, sogenannte Lokalelemente, aus. Sie allein sind nach Ericson-Aurén und Palmaer für den Auflösungsvorgang verantwortlich. Andere Vorstellungen, wie

---

[1]) Von der Technischen Hochschule zu Berlin genehmigte Dissertation.

[2]) A. de la Rive, Note relative a l'action qu'exerce sur le zinc l'acide sulfurique étendu d'eau (Ann. Chim. et Physique **43**, 425. 1830).

[3]) T. Ericson-Aurén, Über die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in sauren Lösungen (Z. anorg. Ch. **27**, 209. 1901). T. Ericson-Aurén und W. Palmaer, Über die Auflösung von Metallen (Z. physikal. Ch. **39**, 1. 1902. **45**, 182. 1903. **56**, 689. 1906). W. Palmaer, Die Korrosion der Metalle, Theorie und Versuche (Korrosion u. Metallschutz **2**, 3. 1926). W. Palmaer, The Corrosion of Metals, Theory and Experiments, Part. I (Handlingar Nr. 93, Ingeniörsvetenskapsakademiens. 1929).

die Diffusionstheorie von NERNST und BRUNNER[1]), seien nicht in der Lage, den ganzen Vorgang, insbesondere die „Induktionsperiode", zu beschreiben und können höchstens in Grenzfällen zur Ergänzung der Theorie der Lokalelemente mit herangezogen werden. Ist

ϱ = die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalles, dargestellt durch das in 1 Minute entwickelte Wasserstoffvolumen von 0° und 760 mm Druck;

f = ein konstanter Faktor: das von 1 Amp. in 1 Minute entwickelte Wasserstoffvolumen von 0° und 760 mm Druck;

$\varkappa$ = die Leitfähigkeit des Elektrolyten in $\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$;

C = die Widerstandskapazität der Lokalelemente in cm^{-1};

ε' = die Potentialdifferenz zwischen dem Potential des Grundmetalles und dem der Normalwasserstoffelektrode; sie ist gleich dem Potential des Metalles gegen die Normalwasserstoffelektrode mit umgekehrtem Vorzeichen;

π' = die Wasserstoffüberspannung an der Kathode;

dann gilt nach ERICSON-AURÉN und PALMAER:

$$\varrho = f \frac{\varkappa}{C} (\varepsilon' - \pi'). \qquad (1a)$$

In dieser Gleichung sind sämtliche Grössen der Rechnung oder Messung zugänglich mit Ausnahme der Widerstandskapazität C. Diese, ein Formfaktor, ist nicht nur von der wirklichen Grösse der Oberfläche des Versuchskörpers, sondern z. B. auch von seiner Konstitution, der Lagerung der Kristallite im Versuchskörper abhängig. Die Widerstandskapazität der Lokalelemente hat für jeden Versuchskörper und für jeden Zeitpunkt der Auflösung einen individuellen Wert.

Zum Nachweis der quantitativen Gültigkeit der Formel haben ERICSON-AURÉN und PALMAER Auflösungsversuche an Zink in Salz- und Schwefelsäure ausgeführt. Zinkdrähte wurden dem Angriff von Salzsäure verschiedener Konzentration ausgesetzt und die in der Zeiteinheit entwickelte Wasserstoffmenge in dem Augenblick bestimmt, wo etwa 45% des Drahtes aufgelöst waren. In diesem Augenblick

[1]) W. NERNST, Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen (Z. physikal. Ch. **47**, 52. 1904). E. BRUNNER, Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen (Z. physikal. Ch. **47**, 56. 1904). E. BRUNNER, Zur Kenntnis der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks (Z. physikal. Ch. **51**, 95. 1905). E. BRUNNER, Ergänzung zu meiner Arbeit über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks (Z. physikal. Ch. **58**, 119. 1907). NERNST und MERRIAM, Zur Theorie des Reststromes (Z. physikal. Ch. **53**, 235. 1905).

war ein Höchstwert der Auflösungsgeschwindigkeit erreicht, dem nach Ericson-Aurén und Palmaer ein Kleinstwert der Widerstandskapazität entspricht. Die Leitfähigkeit wurde durch Rechnung ermittelt. Der Wert für die Potentialdifferenz Zink | Wasserstoff wurde mit Hilfe der Nernstschen Formel für die EMK

$$E = \frac{0{\cdot}000198\,T}{n} \log \frac{P}{p} \qquad (2)$$

berechnet, worin

E = das Elektrodenpotential,
T = die absolute Temperatur,
n = die Wertigkeit des Metalles, mit der es als Ion in Lösung geht,
P = der Lösungsdruck des Metalles,
p = der osmotische Druck der Metallionen in der Lösung

bedeutet. Als Normalpotential von Zink gegen die Normalwasserstoffelektrode diente der Wert von $-0{\cdot}76$ Volt für 18°. Als konstanter Wert der Wasserstoffüberspannung wurde auf Grund der Messungen von Caspari[1]) 0·64 Volt angenommen.

Unter diesen Voraussetzungen ergab sich für verschiedene Konzentrationen der angreifenden Salzsäure ein konstanter Wert für die Widerstandskapazität von 0·255. Für die Auflösung von Zink in Schwefelsäure war eine gute Übereinstimmung der errechneten Werte der Widerstandskapazität nicht mehr zu erzielen.

Nach den Versuchen von Ericson-Aurén und Palmaer ist als ausschlaggebender Faktor für die Grösse der Auflösungsgeschwindigkeit die Leitfähigkeit des Elektrolyten anzusehen. Da die Leitfähigkeit selbst auf Grund der Kohlrauschschen Gesetze grob angenähert proportional der Konzentration der angreifenden Salzsäure ist, fanden Ericson-Aurén und Palmaer auch eine angenäherte Proportionalität der Auflösungsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Säure. Bei Erhöhung der Konzentration auf das Doppelte sei deshalb unter sonst gleichen Bedingungen die doppelte Auflösungsgeschwindigkeit zu erwarten.

Andere Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren sind in grösserem Umfange von Centnerszwer[2]) und seinen Mitarbeitern gemacht worden.

---

[1]) W. A. Caspari, Über elektrolytische Gasentwicklung (Z. physikal. Ch. **30**, 89. 1899). [2]) M. Centnerszwer und Js. Sachs, Über die Lösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren (I: Z. physikal. Ch. **87**, 692. 1914. II: Z. physikal. Ch. **89**, 213. 1914. III: Z. physikal. Ch. **92**, 563. 1918). M. Centnerszwer und M. Straumanis,

Centnerszwer und Straumanis[1]) haben am Modell eines Lokalelements eine experimentelle Prüfung der Theorie der Lokalströme durchzuführen versucht. Es wurden die Stromstärken, Potentiale und Widerstände von Metallkombinationen während der Auflösung gemessen. Die Lokalelemente wurden künstlich durch Erzeugung eines schwammigen Niederschlages eines edleren Metalles auf dem zu untersuchenden reinen, angeätzten Metall hervorgerufen. Die Untersuchungen wurden in einem offenen Gefäss bei Anwesenheit von Luftsauerstoff durchgeführt. Die entwickelten Wasserstoffmengen wurden nicht mitgemessen.

Auf Grund aller seiner Versuche kommt Centnerszwer[2]) zu dem Ergebnis, dass „die bei der Auflösung beobachteten Erscheinungen als Geschwindigkeitsphänomene aufgefasst werden können, welche 1. durch den Verlauf chemischer Teilvorgänge, 2. durch Diffusion und 3. durch elektrische Ströme in den sogenannten Lokalelementen bedingt werden".

Auch Jablczynski, Hermanowicz und Wajchselfisz[3]) behaupten auf Grund ihrer Untersuchungen über die Auflösung von Aluminium und Cadmium in Salzsäure, dass der Auflösungsvorgang dieser Metalle chemischer Natur ist.

Dagegen zeigt Straumanis[4]) allein in einer Arbeit über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in strömender Schwefelsäure, dass „fast alle Erscheinungen, die bei der Auflösung der Metalle Zink und

---

Die katalytischen Erscheinungen bei der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in Säuren (Z. physikal. Ch. **118**, 415. 1925). M. Centnerszwer und M. Straumanis, Die Überspannungen des Wasserstoffs an fein verteilten Metallen und ihr Zusammenhang mit der katalytischen Wirkung der Metalle auf die Auflösung des Zinks (Z. physikal. Ch. **118**, 438. 1925). M. Centnerszwer und W. Zablocki, Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums (Z. physikal. Ch. **122**, 455. 1926). M. Centnerszwer, Katalytische Erscheinungen bei der Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums (Z. physikal. Ch. **131**, 214. 1928). M. Centnerszwer, Lösungsgeschwindigkeit des Cadmiums in Salzsäure (Z. physikal. Ch. (A) **137**, 352. 1928). M. Centnerszwer, Lösungsgeschwindigkeit des Zinns und einiger Zinn-Kupferlegierungen in Säuren (Z. physikal. Ch. (A) **141**, 167. 1929).

[1]) M. Centnerszwer und M. Straumanis, Experimentelle Prüfung der Theorie der Lokalelemente (Z. physikal. Ch. **128**, 369. 1927). [2]) M. Centnerszwer, Zur Theorie der Auflösung der Metalle und metallischer Legierungen (Z. physikal. Ch. (A) **141**, 297. 1929). [3]) Jablczynski, Hermanowicz und Wajchselfisz, Kinetik der Auflösung von Aluminium und Cadmium in Salzsäure (Z. anorg. Ch. **180**, 184. 1929). [4]) M. Straumanis, Die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in strömender Schwefelsäure (Z. physikal. Ch. **129**, 370. 1927).

Cadmium in H_2SO_4 und HCl beobachtet werden, sich vom Standpunkt der Lokalströme qualitativ deuten lassen, sobald man die Abhängigkeit der Potentiale der sich lösenden Metalle und der Überspannungen von der Stromstärke und von der Konzentration und Natur der Säuren in Betracht zieht".

Thiel und Eckell[1]) führten Untersuchungen ebenfalls am Modell eines Lokalelements durch. Sie bestimmten nicht nur die Potentiale, Widerstände und Stromstärken, sondern auch die Auflösungsgeschwindigkeit selbst durch Messung der entwickelten Wasserstoffmengen. Sie kombinierten ein Metall, z. B. Zink als Anode mit einem zweiten edleren Metall als Kathode zu einem künstlichen Lokalelement und fanden, dass die beobachtete Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in der Kombination hinter der Summe der aus der Kombinationsstromstärke berechneten und der am isolierten Zink beobachteten Auflösungsgeschwindigkeit zurückbleibt. Sie nannten diese Erscheinung den Differenzeffekt.

Thiel und Ernst[2]) deuteten den Differenzeffekt geometrisch als ein reines Widerstandsphänomen, während Straumanis[3]) den Differenzeffekt auf die Änderung des Anodenpotentials mit steigender Stromstärke zurückführt.

Schliesslich hat Liebreich[4]) die Verhältnisse am Modell des Lokalelements eingehend untersucht. Er fand, dass ,,die Theorie der Restströme in der von Ericson-Aurén und Palmaer gegebenen Form nicht den tatsächlichen Verhältnissen gerecht wird. Sie wird erst dann richtig, wenn man die Überspannung in der Weise definiert, dass sie für jeden Punkt der kathodischen Stromspannungskurve mit dem Potential der Elektrode zusammenfällt, welches dieser unter den betreffenden Stromverhältnissen einnimmt, eine Forderung, die im Grunde selbstverständlich ist, da Metall und Wasserstoffpotential sich stets auf den gleichen Wert einstellen müssen".

Liebreich stellte auch fest, dass ,,sich das Potential des Grundmetalles mit der Stromdichte ändert. Da die anodische Stromspannungskurve im allgemeinen jedoch ohne nennenswerte Polarisation ver-

[1]) Thiel und Eckell, Die Korrosion der Metalle als elektrochemisches Problem (Z. Elektrochem. 33, 370. 1927). [2]) Thiel und Ernst, Über Korrosionserscheinungen. Die Erklärung des Differenzeffekts (Korrosion u. Metallschutz 6, 97. 1903). [3]) M. Straumanis, Zur Theorie der Metallauflösung (zugleich Antwort an die Herren Thiel und Eckell) (Z. physikal. Ch. 148, 349. 1930). [4]) E. Liebreich, Beitrag zur Lokalelementtheorie (Korrosion u. Metallschutz 5, Beiheft, 20. 1929).

läuft und zudem die anodische Stromdichte auf dem Grundmetall sehr gering ist, kann man ohne zu grossen Fehler das Potential des Grundmetalles als unverändert ansehen. Es ist für die Grösse des sich nach dem primären Stromstoss einstellenden Stromes daher im allgemeinen nur der Polarisationszustand der Kathode, d. h. der Verunreinigung, von Bedeutung".

Auf Grund dieser Überlegungen von LIEBREICH muss die Formel für die Auflösungsgeschwindigkeit, wenn man das Potential der Anode mit ε und das der Kathode mit π bezeichnet, lauten:

$$\varrho = f \cdot \frac{\varkappa}{C} (-\varepsilon + \pi). \qquad (1b)$$

Es soll den folgenden Ausführungen immer die Formel (1b) zugrunde gelegt werden.

2. Die Grundlagen für die Prüfung der Theorie am natürlichen Lokalelement.

Durch die Arbeiten über die Natur der Vorgänge am Modell eines Lokalelementes schien die Sachlage so weit gefördert, dass man daran gehen konnte, die Theorie der Lokalelemente am natürlichen Lokalelement selbst zu prüfen. Wenn diese Nachprüfung quantitativ die Richtigkeit der Theorie bestätigen sollte, dann müsste sie nicht nur, wie ERICSON-AURÉN und PALMAER es getan haben, für einen einzigen Zeitpunkt des Auflösungsvorganges durchgeführt werden, sondern für eine grössere Anzahl von Punkten, und müsste nicht nur die Zeit der grössten Auflösungsgeschwindigkeit, sondern auch die Induktionsperiode umfassen.

Diese Nachprüfung schien auf folgender Grundlage möglich zu sein:

Wie die Arbeiten von BAARS[1]) und BAARS und KAYSER[2]) gezeigt haben, ist die Wasserstoffüberspannung π' und damit auch das Potential der Kathode π abhängig von der jeweiligen kathodischen Stromdichte. Das Ergebnis von ERICSON-AURÉN und PALMAER lehrte jedoch, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Wasserstoffüberspannung für die Auflösung von Zink in Salzsäure nicht allzu verschiedener Konzentrationen dieselbe ist. Wenn es nun gelingt, die

[1]) E. BAARS, Die Überspannung bei elektrolytischer Bildung des Wasserstoffs (Ber. Ges. Beförd. ges. Naturw. Marburg **63**, Heft 10. 1918). [2]) BAARS und KAYSER, Untersuchungen zur Überspannung des Wasserstoffs (Z. Elektrochem. **36**, 428. 1930).

Widerstandskapazität C für verschiedene Konzentrationen der Säure, also auch für verschiedene Leitfähigkeiten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ und verschiedene EMK $(-\varepsilon_1+\pi_1)$ und $(-\varepsilon_2+\pi_2)$ und somit auch für verschiedene Auflösungsgeschwindigkeiten ϱ_1 und ϱ_2 konstant zu halten, dann muss gelten:

$$\varrho_1 = f\frac{\varkappa_1}{C}(-\varepsilon_1+\pi_1), \tag{3}$$

$$\varrho_2 = f\frac{\varkappa_2}{C}(-\varepsilon_2+\pi_2) \tag{4}$$

und das Verhältnis

$$v = \frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}\cdot\frac{(-\varepsilon_1+\pi_1)}{(-\varepsilon_2+\pi_2)} \tag{5}$$

und für die Annahme, dass $\pi_1 = \pi_2 = \pi$ ist:

$$v' = \frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}\cdot\frac{(-\varepsilon_1+\pi)}{(-\varepsilon_2+\pi)}. \tag{6}$$

Die Gültigkeit der Gleichungen (5) und (6) ist nicht nur auf einen Kleinstwert der Widerstandskapazität beschränkt, sondern gilt für jeden beliebigen Wert von C und somit für jeden Zeitpunkt der Auflösung. Es erscheint möglich, mit Hilfe dieser Formel die Theorie der Lokalelemente exakt nachzuprüfen, da auf ihrer rechten Seite alle Grössen bekannt oder durch Rechnung zu ermitteln sind und somit einem experimentellen Wert ein errechneter gegenübergestellt werden kann.

3. Die Versuchsanordnung.

Die Bedingung, für zwei verschiedene Konzentrationen eines Elektrolyten die Widerstandskapazität C konstant zu halten, lässt sich experimentell in folgender Weise verwirklichen (Fig. 1 und 2):

Ein Glaskörper hat zwei Ansätze I und II für je 150 cm³ Säure. Eine Probe ist mit einem Seidenfaden an dem kleinen Haken eines Glasstabes aufgehängt, der in einem Schieberschliff geführt ist. Beim Drehen des Glasstabes wird der Faden aufgewickelt und die Probe gehoben. Die Führung des Stabes im Schieberschliff ermöglicht auch ein seitliches Verschieben der Probe, so dass der Versuchskörper einmal dem Angriff der Säure im Ansatz I, dann dem Angriff der Säure im Ansatz II ausgesetzt werden kann. Der Glaskörper trägt ein zentrales Gasabführungsrohr, das zu einer Messbürette hinführt. Als Mass für den Angriff dient die in der Zeiteinheit entwickelte Wasserstoffmenge. Durch den Hahn H kann Wasserstoff in den Apparat ein-

geleitet werden. Die Anordnung wird vervollständigt durch zwei Rührvorrichtungen mit dem üblichen Quecksilberverschluss. Zum Schutz gegen spritzendes Quecksilber erhielt dieser Verschluss einen Deckel und eine Labyrinthdichtung. Der Antrieb der Rührer erfolgte durch einen Motor über eine kleine Transmission, von der aus auch der

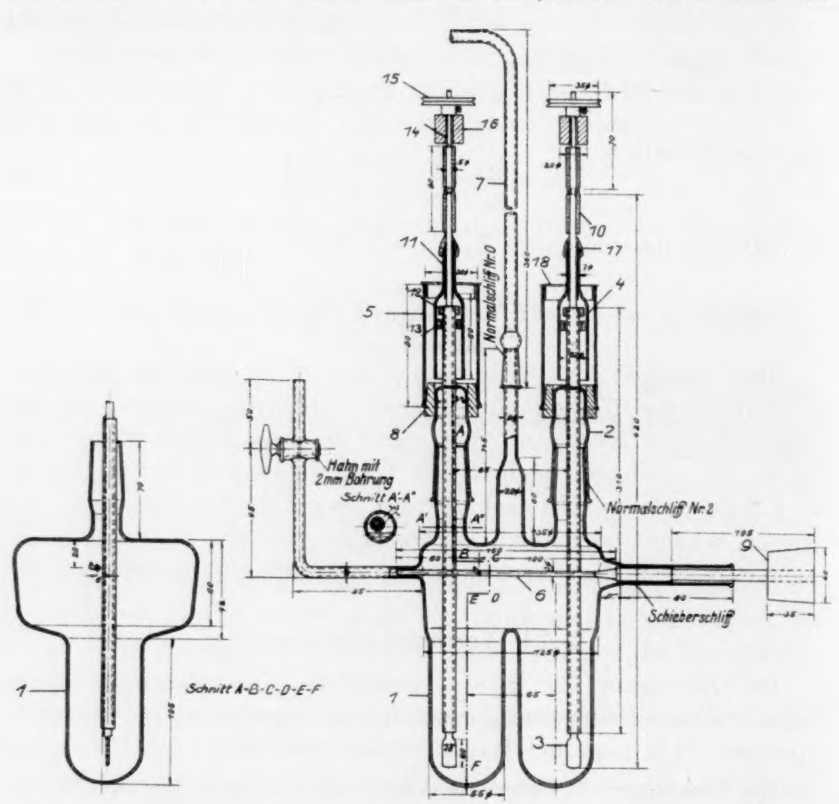


Fig. 1. Apparat zur Untersuchung der Auflösung von Metallen unter Ausschaltung der Widerstandskapazität.

Rührer für das Wasser des Thermostaten angetrieben wurde. Auf ruhigen Lauf durch sorgfältigste Führung aller bewegten Teile in kleinen Holzlagern und auf besonders stabilen Aufbau der ganzen Vorrichtung wurde grosser Wert gelegt, da Gefahr bestand, dass die Anlage in Schwingungen geriet. Alle Einzelheiten sind im übrigen aus der Konstruktionszeichnung (Fig. 1) und der schematischen Skizze (Fig. 2) ersichtlich.

Der Versuchskörper wird erst im Ansatz I dem Angriff der Säure I, dann im Ansatz II dem Angriff der Säure II ausgesetzt. Im Augenblick des Wechsels, der Umschaltung, hat die Probe eine ganz bestimmte Grösse und Rauhigkeit der Oberfläche, denen eine ganz bestimmte Widerstandskapazität entspricht. Mit dieser Widerstandskapazität endigt z. B. der Angriff in Säure I und beginnt der Angriff in Säure II. Für die Auflösungsgeschwindigkeiten, die am Ende des Angriffs in Säure I und zu Beginn des Angriffs in Säure II gemessen werden, ist deshalb die geforderte Voraussetzung einer Konstanz der Widerstandskapazität für den Angriff von Elektrolyten verschiedener Leitfähigkeit bei verschiedener EMK erfüllt.

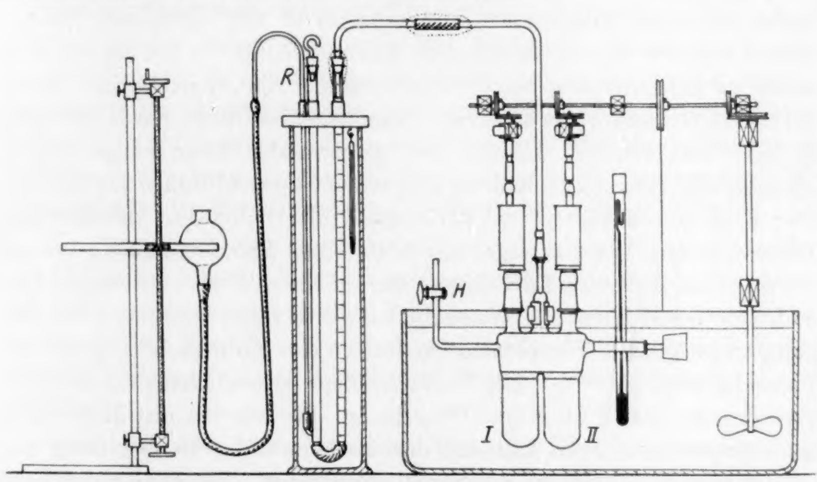


Fig. 2. Vollständiger Apparat zur Untersuchung der Auflösung von Metallen unter Ausschaltung der Widerstandskapazität.

Führt man den Wechsel mehrere Male durch, so müssen, graphisch betrachtet, von Umschaltung zu Umschaltung Teile desjenigen kontinuierlichen Kurvenzuges entstehen, der für die Auflösung der Probe in einer Säure allein kennzeichnend ist. Die einzelnen Stücke der Kurve haben jedoch durch die Veränderung, die die Oberfläche der Probe in der anderen Säure erfährt, nicht die Lage zueinander, die sie im kontinuierlichen Kurvenzug zueinander haben, sondern sind parallel gegen diesen verschoben. Mit dieser Einschränkung ist die Tatsache, dass die erhaltenen Kurvenstücke Teile des dem Auflösungsvorgang in einer Säure eigentümlichen kontinuierlichen Kurvenzuges sind, als ein wesentliches Kennzeichen für das Gelingen des Versuches anzusehen.

4. Vorversuche über den allgemeinen Verlauf des Auflösungsvorganges, über die Reproduzierbarkeit von Auflösungsversuchen und über die Vorbereitung der Versuchskörper.

Um beurteilen zu können, ob die gefundenen Kurvenstücke tatsächlich dem allgemeinen Verlauf des Auflösungsvorganges entsprechen und Teilen der Auflösungskurve kongruent sind, wurden Vorversuche durchgeführt, in denen der allgemeine Verlauf des Auflösungsvorganges, seine Reproduzierbarkeit und die zur Vorbereitung der Proben notwendigen Massnahmen untersucht wurden. Die Versuche wurden an Eisen, Kupfer und Nickel durchgeführt.

Um den Auflösungsvorgang zu beschleunigen, wurden diese Versuche bei einer Temperatur von annähernd 100° gemacht. Ferner schien es nach den Versuchen von Ericson-Aurén[1]) notwendig, eine nicht zu konzentrierte Säure anzuwenden. Als Angriffssäure wurde 0·1 norm. Salzsäure gewählt. Als Angriffsgefäss diente ein Kjeldahl-Kolben von 100 cm³ Inhalt. Die angewandte Säuremenge betrug 50 cm³. Der Kjeldahl-Kolben trug einen eingeschliffenen Luftkühler. Der Kolben tauchte in ein Becherglas mit siedendem, destilliertem Wasser, dessen Wasserspiegel mit Hilfe eines Niveaugefässes reguliert wurde. Das Rohr des Luftkühlers war in einem Stativ befestigt. Der Auftrieb des Kolbens im Wasserbad machte seine besondere Befestigung unnötig. Die Temperatur im Innern des Kolbens betrug für alle Versuche 96·6° bis 96·7°. Die Versuchskörper waren kleine zylindrische Probekörper von 3 bis 8 cm² Oberfläche. Sie wurden mit Hilfe eines Seidenfadens und eines kleinen Glashäkchens unter Beobachtung der Uhr möglichst schnell in die Säure eingehängt. Die Dauer des Einhängens und Herausnehmens der Probe überschritt nicht die Zeit von 10 Sekunden. Bei der kleinsten Versuchsdauer von 10 Minuten hatte diese Zeit keinen Einfluss auf das Versuchsergebnis. Als Mass für den Angriff wurde der Gewichtsverlust während der Versuchsdauer ermittelt. Eine Reduktion der Versuchszahlen auf die Einheit der Oberfläche wurde nicht vorgenommen, da einmal die Abmessungen des Versuchskörpers sich während mehrerer Versuche nicht wesentlich änderten und zweitens nur der allgemeine Verlauf des Auflösungsvorganges untersucht werden sollte. Ein Rühren der angreifenden Säure war nicht notwendig, da die Erschütterungen des Kolbens, die durch das siedende Wasser hervorgerufen wurden, eine genügende

[1]) Ericson-Aurén, Z. anorg. Ch. **27**, 209. 1901.

Durchmischung der Säure bewirkten. Die Versuche wurden jeweils an einem einzelnen Individuum des betreffenden Metalles durchgeführt. Unter dieser Voraussetzung sind die Versuche auch als quantitativ reproduzierbar anzusehen. Versuche an verschiedenen, sonst vollständig in gleicher Weise hergestellten Individuen desselben Metalles lieferten zwar dem allgemeinen Verlauf nach dieselben Ergebnisse, quantitativ jedoch konnten Unterschiede von 100% beobachtet werden. Es ist nun in vielen Einzelversuchen gelungen, die Faktoren, die auf den Angriff der Säure auf ein einzelnes Individuum von Bedeutung sind, zu isolieren, und die Bedingungen für die Reproduzierbarkeit der Versuche sicherzustellen.

Um den Zutritt von Sauerstoff in die Versuchsanordnung zu untersuchen, wurden 50 cm³ 0·2 norm. mit Kaliumpermanganat titrierte Ferrosulfatlösung in den Kolben eingefüllt und im Wasserbad erhitzt. Nach 6 Stunden wurde der Gehalt der Ferrosulfatlösung an zweiwertigem Eisen wieder mit Kaliumpermanganat bestimmt. Der Minderverbrauch an Permanganatlösung entsprach der oxydierten Ferrosalzmenge. Es waren 0·58% der Ferrosalzmenge zu Ferrisalz oxydiert worden.

Die Versuchskörper wurden aus Elektrolyteisen, Elektrolytkupfer und Elektrolytnickel im Vakuum in kleinen Röhrentiegeln erschmolzen. Für Eisen haben sich Tiegel aus F-Schamotte von der Versuchsanstalt der Staatlichen Porzellan-Manufaktur in Berlin, für Kupfer und Nickel solche aus Masse D 4 der Staatlichen Porzellan-Manufaktur in Berlin bewährt[1]).

Nach der Abkühlung wurden Eisen und Nickel 6 Stunden lang bei 1000°, Kupfer ebenfalls 6 Stunden lang bei 900° im Vakuum geglüht. Schliesslich wurden die Proben auf einer Drehbank zu zylindrischen Versuchskörpern abgedreht.

[1]) Es sei hier kurz mitgeteilt, dass sich für das Schmelzen im Vakuum folgende Tiegelmaterialien gut eignen: Für Eisen und Kupfer: F-Schamotte. Für Kobalt, Nickel, Kupfer-Nickel- und Eisen-Nickellegierungen: Masse D 4. Für Eisen-Kobalt- und alle Manganlegierungen: Zirkontiegel der Firma W. Haldenwanger, Berlin-Spandau. Für alle Chromlegierungen: Spinelltiegel derselben Firma.

Von diesen sind F-Schamotte und D 4 ganz gut gegen Temperaturwechsel beständig. Von den oxydischen Tiegelsorten haben die Zirkontiegel eine bessere Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel, die Spinelltiegel eine bessere Beständigkeit gegen chemische Einflüsse.

Die mechanische Widerstandsfähigkeit der oxydischen Tiegel ist gut, wenn man darauf achtet, dass das Schmelzgut nur ganz lose in den Tiegel eingesetzt wird und sich unter dem Einfluss der Wärme frei ausdehnen kann.

Wenn man die mit Wasser gewaschenen, mit heissem Alkohol und Äther „entfetteten" Eisenproben einem Angriff der 0·1 norm. Salzsäure 10 Minuten lang aussetzte, dann zeigte sich, dass die Gewichtsabnahme ausserordentlich zwischen 5 und 18 mg schwankte, also Unterschiede im Betrage von mehr als 300% zeigte.

Als Ursachen dieser Angriffsunterschiede wurden festgestellt:

1. Die Verformung der Oberfläche beim Drehen;

2. die teilweise Passivierung der Eisenoberfläche durch das Waschen mit Wasser, das Sauerstoff gelöst enthält;

3. die ungenügende Entfettung der rauhen Oberfläche durch Alkohol und Äther;

4. das Auftreten schwarzgrauer hydroxydischer Niederschläge für die Dauer von 3 bis 4 Minuten nach dem Beginn des Angriffs und ihre katalytische Wirksamkeit.

Zu 1. Der Einfluss der Verformung auf die chemischen Eigenschaften der Metalle ist eingehend von Heyn und Bauer[1]), und in jüngerer Zeit von Tammann[2]) untersucht worden. Der Einfluss besteht durchweg in einer Steigerung der Auflösungsgeschwindigkeit und ist so eindeutig, dass umgekehrt aus den chemischen Eigenschaften der Metalle quantitativ auf den vorausgegangenen Verformungsgrad geschlossen werden kann.

Die Tiefe des Einflusses der Verformung beim Drehen wurde an Eisen mit 0·05 bis 0·1 mm bestimmt. Für weichere Metalle ist ein etwa doppelt so hoher Betrag anzunehmen. Um den Einfluss der Verformung von Oberflächenschichten beim Abdrehen auszuschalten, wurden die Proben in folgender Weise vorbereitet:

Die Probe wird vorsichtig in das Futter, besser in die Zange einer Drehbank eingespannt. Damit nicht durch den Druck der Einspannvorrichtung bereits eine Verformung eintritt, ist Papier als Zwischenlage zu verwenden. Dann wird die Probe bei einer für alle Versuche konstanten Drehzahl mit dem für metallographische Zwecke üblichen Schleifpapier so lange unter ganz leichtem Druck von Hand geschliffen, bis die der Verformung entsprechende Schicht abgetragen ist, oder — bei wiederholter Verwendung der Probe — bis die letzten Spuren des vorausgegangenen Korrosionsangriffs verschwunden sind. Es

[1]) E. Heyn und O. Bauer, Einfluss der Vorbehandlung des Stahls auf die Löslichkeit gegenüber Schwefelsäure (Mitt. Materialprüfungsamt **27**, 57. 1909).

[2]) G. Tammann, Einfluss der Kaltbearbeitung auf die chemischen Eigenschaften insbesondere von Metallen (Z. Elektrochem. **35**, 21. 1929).

wurde zu diesem Zweck für alle Versuche Schleifpapier einer Lieferung von der Körnung 1 F verwendet. Die so vorbehandelten Proben liessen keinen nennenswerten Einfluss verformter Oberflächenschichten mehr erkennen.

Zu 2. Von dem Abwaschen der Versuchskörper mit Wasser wurde grundsätzlich abgesehen.

Zu 3. Als bestes Entfettungsmittel wurde das reinste erhältliche Benzin, Marke Kahlbaum (benzolfrei) „Zur Analyse", ermittelt. Nach dem Schleifen dürfen die Proben nicht mehr mit der Hand berührt werden. Die Proben wurden zweimal mit Benzin gewaschen; dann wurde der Seidenfaden um die Probe gelegt, was bei einigem Geschick ohne Berührung der Probe möglich ist. Danach wurden die Proben vier- bis fünfmal mit immer erneuertem Benzin behandelt, einmal mit absolutem Alkohol und noch zweimal mit reinstem Äther. Die so behandelte Probe wurde nach dem Verdunsten des Äthers sofort dem Korrosionsangriff ausgesetzt.

Zu 4. Gleich nach dem Einhängen der Eisenprobe bildete sich auf dieser ein schwammiger, grauschwarzer Niederschlag. Dieser Niederschlag wirkt beschleunigend auf den Auflösungsvorgang ein. Er löst sich wieder innerhalb 3 bis 4 Minuten. Man kann die Menge des auftretenden Niederschlages vermindern, wenn man die Säure 1 Stunde vor Beginn des Versuchs in den Kolben einfüllt und diesen im Wasserbad erhitzt. Dann wird ein Teil des Sauerstoffs der Lösung ausgetrieben. Ganz vermeiden lässt sich das Auftreten des Niederschlages selbst durch vielstündiges Auskochen der Säure nicht.

Wenn man alle diese Einzelheiten berücksichtigt, dann ist es möglich, den Gewichtsverlust von Eisen in den ersten 10 Minuten nach Beginn der Auflösung ziemlich genau zu bestimmen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Gewichtsverlust einer Eisenprobe bei Auflösung in 50 cm³ 0·1 norm. HCl 10 Minuten bei 97·6° bis 97·7°. Gewicht der Probe 15 g.

Nr. des Versuchs	Gewichtsverlust in Milligramm
1	15·6
2	15·6
3	14·2
4	15·4

Unterbricht man den Auflösungsvorgang von 10 zu 10 Minuten, spült man die Probe mit Alkohol und Äther ab, wägt und bringt

man sie dann wieder in das Korrosionsgefäss zurück, so kann man das Fortschreiten des Auflösungsvorganges laufend verfolgen (Fig. 3).

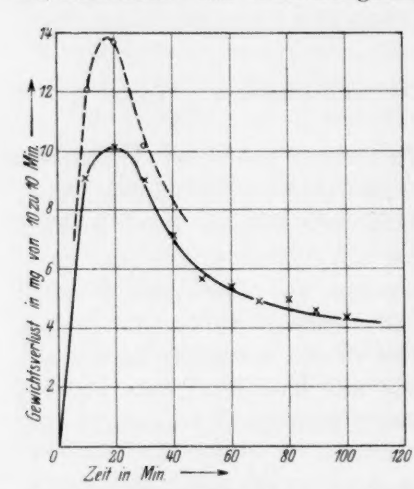


Fig. 3. Allgemeiner Verlauf der Auflösungsgeschwindigkeit von Eisen in 50 cm³ 0·1 norm. Salzsäure bei 96·6° bis 96·7° C.

Fig. 3 zeigt den Auflösungsvorgang von Eisen in 0·1 norm. Salzsäure. Punkt 2 ist beim Aufstellen dieser Kurven noch nicht berücksichtigt. Sie geben jedoch den grundsätzlichen Verlauf der Auflösung gut wieder. Die Auflösungsgeschwindigkeit strebt bei ständig sich vergrössernder wirksamer Oberfläche einem Grösstwert zu (Induktionsperiode). Unter der Wirkung des zunehmenden osmotischen Druckes, der in Lösung gegangenen Fe^{II}-Ionen wird die Auflösungsgeschwindigkeit trotz weiter vergrösserter Oberfläche dann wieder kleiner.

Den Auflösungsvorgang von Kupfer und Nickel geben die Kurven der Fig. 4 wieder. Bei diesen Metallen geht die Auflösung wesentlich langsamer vonstatten als beim Eisen. Die Kurven wurden in der Weise gewonnen, dass die Proben erst $^1/_2$, dann 1, dann $1^1/_2$, dann 2 usw. Stunden dem Angriff der

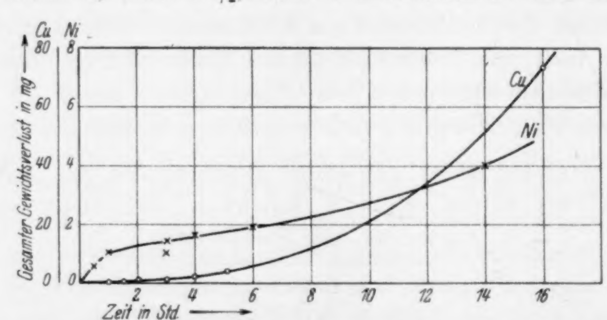


Fig. 4. Allgemeiner Verlauf der Auflösung von Kupfer und Nickel in 50 cm³ 0·1 norm. Salzsäure bei 96·6° bis 96·7° C.

Säure ausgesetzt wurden, nachdem sie immer wieder durch die oben geschilderte Behandlung auf den gleichen Anfangszustand zurückgeführt worden waren. Bei den mehrfach ausgeführten Versuchen

ist die Übereinstimmung der Werte für die Gewichtsabnahme sehr gut. Ihre Abweichung voneinander betrug meistens nur 0·1 bis 0·2 mg, nur in einem Falle lagen die Werte um 0·4 mg auseinander. Die Kurve für Nickel zeigt zu Beginn der ersten Stunde des Angriffs einen steileren Anstieg, als dem allgemeinen Verlauf der Kurve entspricht. Die Ursache hierfür konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden, jedoch wird vermutet, dass dieser steilere Anstieg zu Beginn auf den geringen Sauerstoffgehalt der Lösung zurückzuführen ist. Beide Kurven zeigen den charakteristischen Verlauf der Induktionsperiode.

5. Die Durchführung der Hauptversuche.

Die Hauptversuche wurden an Zink durchgeführt, weil nur durch Versuche an diesem Metall die Ergebnisse von Ericson-Aurén und Palmaer[1]) exakt zu prüfen sind. Dazu kommt, dass die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink schon bei Zimmertemperatur so gross ist, dass man die unbequeme Bestimmung des Gewichtsverlustes als Mass für die Auflösungsgeschwindigkeit verlassen und den Korrosionsangriff kontinuierlich durch Messung der entwickelten Wasserstoffmengen verfolgen kann. Schliesslich löst sich Zink in Salzsäure auch bei Anwesenheit geringer Mengen Sauerstoff praktisch ohne Bildung anodischer Zwischenprodukte auf. Der Versuchskörper I wurde durch Schmelzen von reinstem Zink, Marke Kahlbaum, unter Zusatz von etwas Blei hergestellt. Die Probe enthielt:

0·080 % Blei,
0·018 % Cadmium,
0·015 % Eisen,
0·004 % Kupfer,
Rest Zink.

Probe II war sogenanntes Stangenzink mit höherem Bleigehalt. Sie enthielt:

1·009 % Blei,
0·188 % Cadmium,
0·039 % Eisen,
0·019 % Kupfer,
Rest Zink.

Die Proben wurden bei 300° 5 Stunden lang geglüht und dann durch Drehen und Schmirgeln, wie im Abschn. 4 beschrieben, zu kleinen zylindrischen Versuchskörpern vorbereitet.

[1]) Ericson-Aurén und Palmaer, Z. physikal. Ch. 39, 1. 1902.

Zur Kennzeichnung der Versuchsanordnung (siehe Abschn. 3) dienen noch folgende Angaben:

Der Inhalt des Hauptglaskörpers musste aus glastechnischen Gründen verhältnismässig sehr gross sein. Sein in das Wasser des Thermostaten eintauchender Inhalt betrug nach Abzug des von der Säure eingenommenen Raumes je nach der Stellung des Schiebers z. B. beim Versuch I 869·5 oder 874·3 cm³. Der Inhalt der in das Zimmer hineinragenden Teile betrug bei demselben Versuch 124·8 cm³. Dazu kommt als drittes Gasvolumen der veränderliche Inhalt der Bürette. Der Zustand aller drei Volumina ist durch verschiedene Temperaturen, verschiedene Feuchtigkeitsgehalte und den gleichen Barometerstand gekennzeichnet. Da sich diese Zustandsgrössen auch während des Versuches änderten, war es notwendig, die jeweilige gesamte Wasserstoffmenge für jeden Zeitpunkt entsprechend den Zustandsgrössen ihrer drei Teile auf den Normalzustand von 0° und 760 mm Druck umzurechnen. Da der Apparat vor Beginn des Versuches mit mit Wasserdampf gesättigtem Wasserstoff gefüllt wurde, da auch die während des Versuchs entwickelten Wasserstoffmengen mit Wasserdampf gesättigt waren, konnte angenommen werden, dass alle drei Volumina jederzeit ihrer Temperatur entsprechend mit Wasserdampf gesättigt waren. Der Dampfdruck der Salzsäure konnte wegen seiner geringen Grösse vernachlässigt werden.

Diesen Voraussetzungen entsprechend mussten während eines Versuches gemessen werden:

1. Die entwickelten Gasmengen auf $^1/_{10}$ cm³ genau.

2. Die Temperatur des Wassers im Thermostaten; ihre Änderung mit der Zeit wurde mit Hilfe eines Beckmann-Thermometers auf $^1/_{100}$° genau gemessen.

3. Die Zimmertemperatur auf $^1/_{10}$° genau.

4. Die Temperatur des Wassers im Thermostaten der Bürette. Die Zehntelgrade wurden geschätzt.

5. Der Barometerstand. Zur Messung des Barometerstandes hatte die Firma R. Fuess, Berlin-Steglitz, ein Gefässheberbarometer mit Fernrohrablesung entgegenkommenderweise zur Verfügung gestellt. Das Instrument erlaubte die genaue Ablesung von $^1/_{20}$ mm und die Schätzung der Hundertstelmillimeter.

6. Die Barometertemperatur zur Temperatur- und Massstabkorrektur des abgelesenen Barometerstandes.

7. Die Zeit.

Alle diese Arbeiten beschäftigten bei jedem Versuch vier Personen.

Am Tage vor dem Versuch wurden das Korrosionsgefäss und die Teile der Rührvorrichtung sorgfältig mit destilliertem Wasser, Benzin, Alkohol und Äther gereinigt, die Rührvorrichtung zusammengesetzt und das Wasser in den Thermostaten gefüllt. Am Morgen des Versuchstages wurden die Proben noch einmal übergeschliffen, zweimal mit Benzin gewaschen, an einem Seidenfaden befestigt, dann vier- bis fünfmal mit Benzin, einmal mit Alkohol und zweimal mit Äther entfettet. Inzwischen wurde das Korrosionsgefäss in dem Thermostaten befestigt. Mit Hilfe eines langen Glashakens wurde die Probe an dem Seidenfaden durch den absolut sauberen und fettfreien Stutzen, der später die Rührvorrichtung tragen sollte, in den Ansatz I des Korrosionsgefässes hineingelassen und die Schlaufe des Seidenfadens über das Häkchen des Schiebers gehängt. Der Faden wurde aufgewickelt und die Probe angehoben. Dann wurden in den anderen Ansatz mit Hilfe einer Pipette 150 cm³ 0·1 norm. Salzsäure gefüllt, die Probe über den bereits gefüllten Ansatz geschoben und nun Ansatz I mit 150 cm³ 0·2 norm. Salzsäure gefüllt. Die Probe wurde in die Mitte des Kolbens geschoben. Jetzt erst wurden die Schliffe, Stutzen, welche die Rührvorrichtung tragen, eingefettet und die Rührer eingesetzt. Die Dichtung der Rührvorrichtung wurde mit Quecksilber gefüllt, der Antrieb der Rührer befestigt und die Rührer so lange ausgerichtet, bis sie ruhig liefen. Dies war nur dann der Fall, wenn der Aufbau der Rührvorrichtungen vollkommen zentrisch und senkrecht erfolgt war. Da während eines einen ganzen Tag dauernden Versuchs ein Eingriff in die Antriebsvorrichtung nicht möglich war, ohne den Versuch als solchen zu stören, musste das Ausrichten mit besonderer Sorgfalt vorgenommen werden. Trotzdem liess es sich nicht ganz vermeiden, dass etwas Glasstaub durch die Reibung des Rührers im Glasrohr entstand und in das Angriffsgefäss gelangte. Die Drehzahl des Rührers betrug etwa 400 Umdrehungen in der Minute, die Drehzahl des Rührers für das Wasser des Thermostaten etwa 180 Umdrehungen in der Minute.

Das Niveaugefäss der Bürette wurde so weit gesenkt, dass der Flüssigkeitsfaden des Hilfsrohres *R* (Fig. 2) abriss. (Die Bürette war mit gefärbtem Wasser gefüllt.) Es blieb dann nur noch wenig Flüssigkeit in den beiden Schenkeln der Bürette, und der durch den Hahn *H* eingeleitete Wasserstoff konnte den kleinen Druck der Wassersäule überwinden und an dieser Stelle wieder austreten. Der im Kippschen Apparat aus Zink und Salzsäure entwickelte Wasserstoff wurde mit

Kalilauge, Kaliumpermanganat und Wasser gewaschen und 20 Minuten durch den Apparat hindurchgeleitet. Danach konnten nur noch geringe Mengen Sauerstoff in der Apparatur vorhanden sein.

Für die Verbindung der einzelnen Teile des Apparats wurden durchweg Schliffe verwendet. Nur an zwei Stellen waren Gummiverbindungen nicht zu umgehen. Diese wurden jedoch mit einer dicken Schicht Kitt überzogen, der durch Zusammenschmelzen von 50 Teilen gelbem Bienenwachs und 50 Teilen Kolophonium zu diesem Zweck besonders hergestellt worden war. Nachdem der Apparat mit Wasserstoff gefüllt war, wurde der Antrieb der Rührer eingeschaltet, der Schieber mit der Probe über den Ansatz I bewegt und dann noch einige Zeit gewartet, bis das Gas ein konstantes Volumen eingenommen hatte. Dieses Volumen wurde unter Berücksichtigung des für die Gasmessungen oben Gesagten als das Anfangsvolumen angesehen.

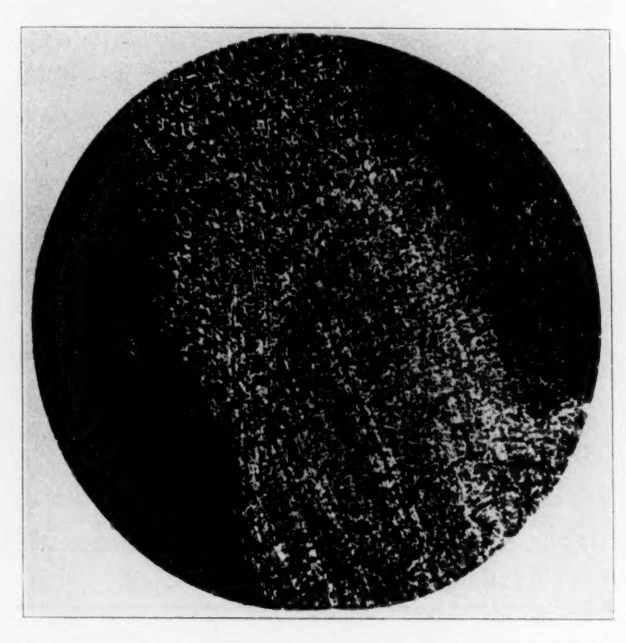
Die Probe wurde in die Säure eingelassen und im gleichen Augenblick mit den Messungen begonnen. Die Ablesungen erfolgten von 2 zu 2 Minuten, nur der Barometerstand und die Barometertemperatur wurden von 4 zu 4 Minuten abgelesen und die dazwischen liegenden Werte durch Interpolation bestimmt.

Die Probe verblieb zuerst etwa $1^1/_2$ Stunden in der stärkeren 0·2 norm. Salzsäure, dann wurde die erste Umschaltung vorgenommen. Die Umschaltung dauerte etwa 40 bis 50 Sekunden. Die während dieser Zeit frei gewordenen Wasserstoffmengen wurden bei der Berechnung der Konzentration der Säure zu diesem Zeitpunkt noch nicht berücksichtigt, sondern erst bei dem darauffolgenden Wechsel in die Rechnung eingestellt. Wenn die Bürette voll war, wurde diese durch Öffnen des Hahnes *H* und Heben des Niveaugefässes in möglichst kurzer Zeit entleert. Die während dieser Zeit nicht gemessene Wasserstoffentwicklung wurde der Neigung der Auflösungskurve entsprechend berechnet.

Nach dem ersten Wechsel wurde die Probe wieder etwa $1^1/_2$ Stunden lang dem Angriff der schwächeren 0·1 norm. Salzsäure ausgesetzt. Es wurde wieder gewechselt und nun die Umschaltung etwa alle $^3/_4$ Stunde vorgenommen. Insgesamt waren im Laufe eines Tages acht bis neun Umschaltungen zu erhalten. Nach 8stündiger Auflösung war das Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit noch nicht erreicht. Nach Beendigung des Versuches wurde die Probe aus dem Apparat genommen und auf die Gleichmässigkeit und Störungsfreiheit des Angriffs hin angesehen. Erst wenn diese Besichtigung ein einwandfreies Ergebnis gezeigt hatte, wurde der Versuch als gelungen betrachtet.

6. Die Versuchsergebnisse.

Die beiden Zinkproben zeigten nach dem Angriff durch Salzsäure ein grundsätzlich verschiedenes Bild (Fig. 5 und 6). Probe I mit 0·08% Blei ist verhältnismässig gleichmässig angegriffen und weist nur wenige kleine Löcher als Stellen verstärkten lokalen Angriffs auf. Die Probe erscheint auch nach dem Angriff hellglänzend, ihre Struktur ist deutlich zu erkennen. Demgegenüber ist die Probe II mit 1·009%



×50

Fig. 5. Probe I, Zink mit 0·08% Blei, nach dem Angriff durch 0·2 und 0·1 norm. *HCl*.

Blei erheblich weniger gleichmässig angegriffen. Es ist eine grosse Anzahl Stellen lokalen Angriffs vorhanden. Die ganze Probe ist mit einer schwammigen Schicht von Blei bedeckt und erscheint schwarz.

Den ersten Versuch über die Auflösung von Probe I in 0·2 norm. und 0·1 norm. Salzsäure, jedoch ohne Rührung, gibt Fig. 7 wieder. Die Auflösungsgeschwindigkeit wird von Kurvenstück zu Kurvenstück kleiner. Es ist scheinbar keine Induktionsperiode vorhanden. Diese Erscheinung ist auf die Verarmung der angreifenden Säure in der Nähe es Versuchskörpers infolge ungenügender Durchmischung zurückzu-

führen. Es ist deshalb unbedingt notwendig, den Versuch unter Umrühren vorzunehmen.

Einen Versuch mit derselben Probe unter Umrühren gibt Tabelle 2 wieder, einen anderen Versuch mit Probe II Fig. 8 und Tabelle 3.

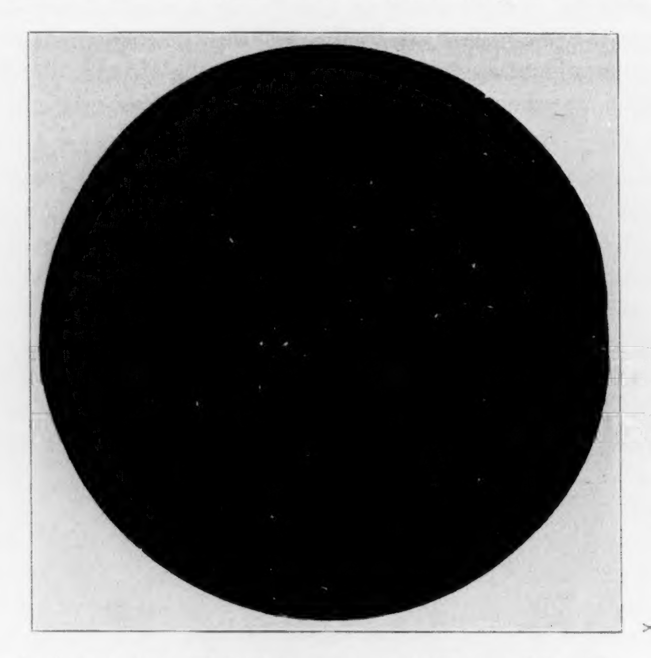


Fig. 6. Probe II, Zink mit 1·009 % Blei, nach dem Angriff durch 0·2 und 0·1 norm. *HCl*.

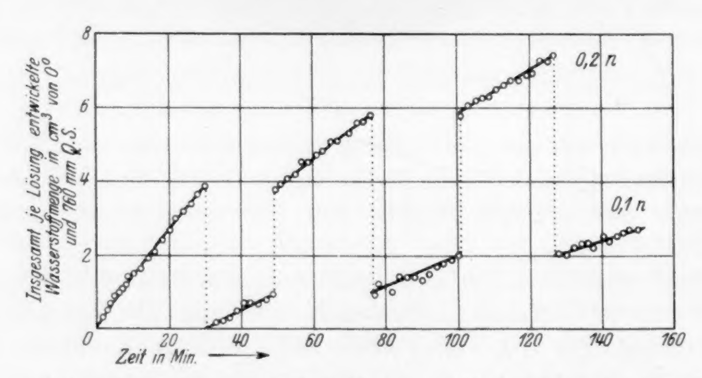


Fig. 7. Auflösung von Zink mit 0·08 % Blei in je 100 cm³ 0·2 und 0·1 norm. *HCl* ohne Umrühren bei 17·3° bis 18·6° C. Barometerstand 754·85 bis 753·51 mm Q.-S. bei 0°.

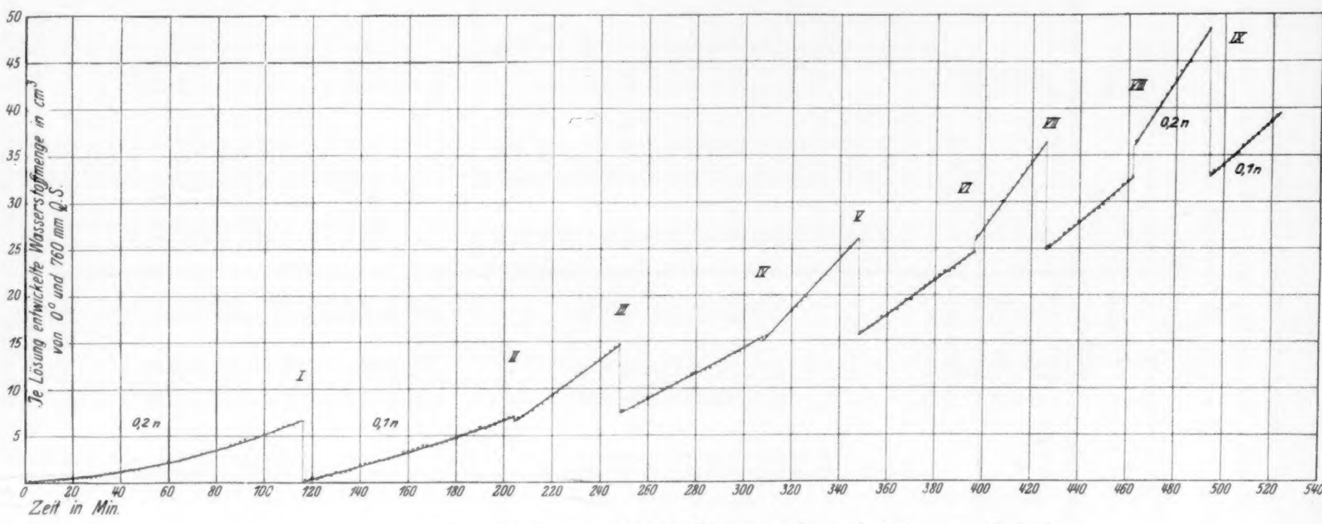


Fig. 8. Auflösung von Zink mit 1·009% Blei in 0·2- und 0·1 norm. Salzsäure.

Tabelle 2. Auflösungsgeschwindigkeit von Zink mit 0·08% Blei in je 150 cm³ 0·2 norm. und 0·1 norm. Salzsäure. Oberfläche der Probe 9·22 cm². Barometerstand 760·66 bis 759·01 mm Q.-S. bei 0°.

1	2	3	4	1	2	3	4
Zeit in Min.	Temp. in ° C	Entwickelte H_2-Menge cm³	Auflösungsgeschwindigkeit cm³/min	Zeit in Min.	Temp. in ° C	Entwickelte H_2-Menge cm³	Auflösungsgeschwindigkeit cm³/min
Auflösung in 0·2 norm. *HCl.*							
0	20·95	0		42	21·05	3·8	
1	20·95	0		44	21·10	4·1	
3	20·95	0		46	21·10	4·2	
4	20·95	0·1		48	21·10	4·4	
6	20·95	0·2		50	21·10	4·6	
8	21·00	0·2		52	21·10	4·8	
10	21·00	0·5		55	21·10	5·0	
12	21·00	0·9		56	21·10	5·1	
14	21·00	1·3		58	21·10	5·4	
16	21·00	1·4		60	21·10	5·5	
18	21·00	1·5		62	21·10	5·7	
21	21·00	2·0		64	21·10	5·8	
23	21·00	2·1		66	21·10	6·0	
24	21·00	2·2		68	21·15	6·3	
26	21·05	2·3		70	21·15	6·6	
28	21·05	2·4		72	21·15	6·8	
30	21·05	2·6		74	21·15	6·9	
33	21·05	2·9		76	21·15	7·0	
34	21·05	3·0		79	21·15	7·2	
36	21·05	3·3		80	21·15	7·3	
38	21·05	3·5		82	21·15	7·5	
40	21·05	3·6					
Umschaltung I auf 0·1 norm. *HCl.*							
83	21·20	— 0·1		118	21·30	2·0	
84	21·20	— 0·1		120	21·30	2·2	
86	21·20	0		122	21·30	2·5	
88	21·20	0·2		124	21·30	2·6	
90	21·20	0·2		126	21·30	2·8	
92	21·20	0·2		128	21·30	2·9	
94	21·20	0·3		130	21·30	3·1	
96	21·20	0·5		132	21·30	3·2	
99	21·20	0·9		135	21·30	3·5	
100	21·20	0·9		136	21·30	3·5	
102	21·25	0·8		138	21·30	3·8	
104	21·25	1·1		140	21·35	4·1	
106	21·25	1·3		142	21·35	4·2	
108	21·25	1·5		144	21·35	4·2	
110	21·25	1·7		147	21·35	4·4	
112	21·25	1·8		148	21·35	4·6	
114	21·25	1·9		150	21·35	4·8	
116	21·25	1·9		152	21·35	5·1	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

1	2	3	4	1	2	3	4
Zeit in Min.	Temp. in ° C	Entwickelte H_2-Menge cm³	Auflösungsgeschwindigkeit cm³/min	Zeit in Min.	Temp. in ° C	Entwickelte H_2-Menge cm³	Auflösungsgeschwindigkeit cm³/min
154	21·35	5·1		168	21·40	6·2	
156	21·35	5·1		170	21·40	6·5	
158	21·40	5·3	0·0829	172	21·45	6·8	
160	21·40	5·5	(140/178) [1]	174	21·45	6·9	
162	21·40	5·5		176	21·45	7·0	
164	21·40	5·9		178	21·45	7·3	
166	21·40	5·8					
Umschaltung II auf 0·2 norm. *HCl.*							
179	21·50	7·5		200	21·55	10·5	
180	21·50	7·5		202	21·55	10·9	0·168
182	21·50	7·7		204	21·60	11·0	(184/218)
184	21·50	7·9		206	21·60	11·6	
186	21·50	8·2		208	21·60	11·7	
188	21·50	8·5		210	21·60	12·2	
190	21·50	8·7		212	21·60	12·5	
192	21·55	8·9		214	21·60	12·8	
194	21·55	9·3		216	21·60	13·2	
196	21·55	10·1		218	21·60	13·7	
198	21·55	10·3					
Umschaltung III auf 0·1 norm. *HCl.*							
219	21·65	7·3		248	21·75	10·7	
220	21·65	7·5		250	21·75	10·8	
222	21·65	7·5		252	21·75	11·1	
224	21·65	7·7	0·123	254	21·75	11·3	
226	21·65	7·9	(222/260)	256	21·75	11·5	
228	21·65	8·3		258	21·80	11·9	
230	21·70	8·4		260	21·80	12·1	0·135
232	21·70	8·6		262	21·80	12·4	(236/274)
234	21·70	8·7		264	21·80	12·7	
236	21·70	9·1		266	21·80	13·0	
238	21·70	9·1		268	21·80	13·4	
240	21·70	9·5		270	21·80	13·7	
242	21·70	9·8		272	21·85	13·7	
244	21·75	9·8	0·129 [2]	274	21·85	14·0	
246	21·75	10·3					

[1]) (140/178) bedeutet: Auflösungsgeschwindigkeit zwischen Minute 140 und 178.

[2]) Dieser Wert ist der Mittelwert zwischen den beiden benachbarten und dient nur zur Berechnung des Kathodenpotentials zwischen Umschaltung III und IV.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

1	2	3	4	1	2	3	4
Zeit in Min.	Temp. in °C	Entwickelte H_2-Menge cm^3	Auflösungs-geschwindigkeit cm^3/min	Zeit in Min.	Temp. in °C	Entwickelte H_2-Menge cm^3	Auflösungs-geschwindigkeit cm^3/min
Umschaltung IV auf 0·2 norm. *HCl.*							
275	21·85	13·9		292	21·90	17·9	0·241
277	21·85	14·3		294	21·90	18·5	(278/308)
278	21·85	14·5		296	21·90	18·8	
280	21·90	14·9		298	21·90	19·4	
282	21·90	15·6		300	21·90	19·9	
284	21·90	16·1		302	21·95	20·3	
286	21·90	16·5		304	21·95	20·9	
288	21·90	16·8		306	21·95	21·0	
290	21·90	17·3		308	21·95	21·7	
Umschaltung V auf 0·1 norm. *HCl.*							
309	21·95	14·1		330	22·05	17·4	
310	21·95	14·3		332	22·05	17·7	
312	21·95	14·6		334	22·05	18·2	
314	22·00	14·9		336	22·05	18·5	
316	22·00	15·2		338	22·05	18·8	
318	22·00	15·4		340	22·05	19·2	
320	22·00	15·8		342	22·05	19·6	
322	22·00	16·2		344	22·05	19·8	
324	22·00	16·5		346	22·05	20·1	
326	22·00	16·9	0·165	348	22·10	20·6	
328	22·00	17·2	(310/348)				
Umschaltung VI auf 0·2 norm. *HCl.*							
349	22·10	21·8		370	22·15	27·8	
350	22·10	22·2		372	22·15	28·3	
352	22·10	22·8		374	22·15	28·9	
354	22·10	23·1		376	22·15	29·5	
356	22·10	23·5		378	22·15	30·0	
358	22·10	24·3		380	22·15	30·5	
360	22·15	24·7		382	22·15	31·2	
362	22·15	25·5		385	22·15	32·0	
364	22·15	26·0		386	22·15	32·2	
366	22·15	26·5	0·287				
368	22·15	27·3	(352/386)				
Umschaltung VII auf 0·1 norm. *HCl.*							
387	22·20	21·0		406	22·20	24·6	
388	22·20	21·3		408	22·20	25·0	
390	22·20	21·4		410	22·20	25·4	
392	22·20	21·7		412	22·20	25·7	
394	22·20	22·1		414	22·20	26·2	
396	22·20	22·4		416	22·20	26·5	
398	22·20	22·7		418	22·20	27·0	
400	22·20	23·2		420	22·20	27·3	
402	22·20	23·8	0·206				
404	22·20	24·1	(390/420)				

Tabelle 2 (Fortsetzung).

1	2	3	4	1	2	3	4
Zeit in Min.	Temp. in °C	Entwickelte H_2-Menge cm³	Auflösungs-geschwindigkeit cm³/min	Zeit in Min.	Temp. in °C	Entwickelte H_2-Menge cm³	Auflösungs-geschwindigkeit cm³/min
Umschaltung VIII auf 0·2 norm. *HCl*.							
421	22·20	32·2		432	22·20	35·4	0·308 (422/444)
422	22·20	32·5		434	22·20	36·1	
424	22·20	33·0		436	22·20	36·8	
426	22·20	33·6		438	22·20	37·2	
428	22·20	34·0		440	22·20	37·9	
430	22·20	34·7		442	22·20	38·4	
				444	22·20	39·0	

Tabelle 3. Auflösungsgeschwindigkeit von Zink mit 1·009% Blei in je 150 cm³ 0·2 norm. und 0·1 norm. Salzsäure. Oberfläche der Probe 8·38 cm². Barometerstand 747·30 bis 746·20 mm Q.-S. bei 0°.

1	2	3	4	1	2	3	4
Zeit in Min.	Temp. in °C	Entwickelte H_2-Menge cm³	Auflösungs-geschwindigkeit cm³/min	Zeit in Min.	Temp. in °C	Entwickelte H_2-Menge cm³	Auflösungs-geschwindigkeit cm³/min
Auflösung in 0·2 norm. *HCl*.							
0	19·60	0		44	19·75	1·4	
2	19·60	0·2		46	19·75	1·4	
4	19·60	0		48	19·75	1·4	
6	19·60	0·2		50	19·75	1·6	
8	19·60	0·2		52	19·75	1·7	
10	19·60	0·3		54	19·80	1·8	
12	19·60	0·2		56	19·80	1·8	
14	19·65	0·3		58	19·80	2·0	
16	19·65	0·4		60	19·80	2·2	
18	19·65	0·4		62	19·80	2·2	
20	19·65	0·5		64	19·80	2·3	
22	19·65	0·5		66	19·85	2·5	
24	19·65	0·6		68	19·85	2·6	
26	19·65	0·6		70	19·85	2·8	
28	19·70	0·6		72	19·85	2·9	
30	19·70	0·7		74	19·85	3·1	
32	19·70	0·8		76	19·85	3·2	
34	19·70	1·0		78	19·85	3·3	
36	19·70	1·1		80	19·85	3·4	
38	19·70	1·1		82	19·90	3·6	
40	19·75	1·2		84	19·90	3·7	
42	19·75	1·3		86	19·90	4·0	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

1	2	3	4	1	2	3	4
Zeit in Min.	Temp. in ° C	Entwickelte H_2-Menge cm³	Auflösungs-geschwin-digkeit cm³/min	Zeit in Min.	Temp. in ° C	Entwickelte H_2-Menge cm³	Auflösungs-geschwin-digkeit cm³/min
88	19·90	4·1		104	19·95	5·4	
90	19·90	4·4		106	19·95	5·7	
92	19·90	4·6		108	19·95	6·0	
94	19·90	4·6		110	20·00	6·2	
96	19·95	4·7		112	20·00	6·2	
98	19·95	4·9		114	20·00	6·5	
100	19·95	5·1		116	20·00	6·6	
102	19·95	5·3					
Umschaltung I auf 0·1 norm. *HCl*.							
117	20·05	0·3		162	20·20	3·5	
119	20·05	0·3		164	20·20	3·7	
120	20·05	0·5		166	20·20	3·9	
122	20·05	0·4		168	20·20	4·0	
124	20·05	0·6		170	20·20	3·9	
126	20·05	0·8		172	20·25	4·1	
128	20·05	0·8		174	20·25	4·2	
130	20·10	1·1		176	20·25	4·4	
132	20·10	1·1		178	20·25	4·6	
134	20·10	1·2		180	20·25	4·7	0·089
136	20·10	1·4		182	20·25	5·0	(166/204) [1]
138	20·10	1·6		184	20·30	5·1	
140	20·10	1·9		186	20·30	5·4	
142	20·10	2·0		188	20·30	5·5	
144	20·15	2·1		190	20·30	5·9	
146	20·15	2·2		192	20·30	5·9	
148	20·15	2·4		194	20·30	6·0	
150	20·15	2·4		196	20·30	6·2	
152	20·15	2·6		198	20·35	6·5	
154	20·15	2·8		200	20·35	6·7	
156	20·15	2·9		202	20·35	6·9	
158	20·20	3·2		204	20·35	7·0	
160	20·20	3·3					
Umschaltung II auf 0·2 norm. *HCl*.							
205	20·40	6·7		220	20·40	9·2	
206	20·40	6·9		222	20·40	9·6	
208	20·40	7·1		224	20·40	10·1	0·195
210	20·40	7·4		226	20·45	10·4	(208/248)
212	20·40	7·7		228	20·45	10·8	
214	20·40	8·2		230	20·45	11·3	
216	20·40	8·4		232	20·45	11·7	
218	20·40	8·9		234	20·45	12·0	

[1]) (166/204) bedeutet: Auflösungsgeschwindigkeit zwischen Minute 166 und 204.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

1	2	3	4	1	2	3	4
Zeit in Min.	Temp. in °C	Entwickelte H_2-Menge cm³	Auflösungs-geschwindigkeit cm³/min	Zeit in Min.	Temp. in °C	Entwickelte H_2-Menge cm³	Auflösungs-geschwindigkeit cm³/min
238	20·45	12·8		244	20·50	14·0	
240	20·50	13·1		246	20·50	14·4	
242	20·50	13·5		248	20·50	14·7	
Umschaltung III auf 0·1 norm. *HCl*.							
249	20·50	7·6		278	20·60	11·5	0·135
250	20·55	7·6		280	20·60	11·6	(254/308)
252	20·55	7·8		282	20·60	11·8	
254	20·55	8·0		284	20·60	12·0	
256	20·55	8·4		286	20·60	12·2	
258	20·55	8·6		288	20·60	12·7	
260	20·55	9·0		290	20·65	12·9	
262	20·55	9·2		292	20·65	13·2	
264	20·55	9·4		294	20·65	13·5	
266	20·55	9·8		296	20·65	13·8	
268	20·55	10·1		298	20·65	14·0	
270	20·60	10·3		300	20·65	14·4	
272	20·60	10·6		302	20·65	14·6	
274	20·60	10·9		304	20·65	15·0	
276	20·60	11·2		306	20·65	15·2	
				308	20·65	15·4	
Umschaltung IV auf 0·2 norm. *HCl*.							
309	20·70	15·6		330	20·75	21·3	
310	20·70	15·7		332	20·75	21·8	
312	20·70	16·1		334	20·75	22·2	0·280
314	20·70	16·7		336	20·75	22·8	(312/348)
316	20·70	17·3		338	20·75	23·4	
318	20·70	17·9		341	20·75	24·3	
320	20·70	18·4		342	20·75	24·5	
322	20·75	18·8		344	20·75	25·2	
324	20·75	19·4		346	20·80	25·6	
326	20·75	19·8		348	20·80	26·1	
Umschaltung V auf 0·1 norm. *HCl*.							
349	20·80	16·0		368	20·85	19·5	
350	20·80	16·1		370	20·85	19·6	
352	20·80	16·5		372	20·85	20·1	0·187
354	20·80	16·8		374	20·85	20·6	(350/396)
356	20·80	17·2		376	20·85	21·0	
358	20·80	17·7		378	20·85	21·4	
360	20·80	17·8		380	20·85	21·7	
362	20·85	18·3		382	20·85	22·1	
364	20·85	18·5		384	20·85	22·5	
366	20·85	19·0					

Tabelle 3 (Fortsetzung).

1	2	3	4	1	2	3	4
Zeit in Min.	Temp. in °C	Entwickelte H_2-Menge cm^3	Auflösungsgeschwindigkeit cm^3/min	Zeit in Min.	Temp. in °C	Entwickelte H_2-Menge cm^3	Auflösungsgeschwindigkeit cm^3/min
386	20·85	22·6		392	20·85	23·8	
388	20·85	22·9		394	20·90	24·3	
390	20·85	23·4		396	20·90	24·6	
Umschaltung VI auf 0·2 norm. *HCl*.							
397	20·90	26·4		412	20·90	31·5	0·355
398	20·90	26·4		414	20·95	32·1	(400/426)
400	20·90	27·1		416	20·95	32·9	
402	20·90	28·0		418	20·95	33·6	
404	20·90	28·6		420	20·95	34·4	
406	20·90	29·1		422	20·95	35·0	
408	20·90	30·1		424	20·95	35·7	
410	20·90	30·8		426	20·95	36·4	
Umschaltung VII auf 0·1 norm. *HCl*.							
427	21·00	25·2		444	21·00	28·6	0·212
428	21·00	25·4		446	21·00	29·0	(432/462)
430	21·00	25·7		448	21·00	29·3	
432	21·00	26·0		450	21·00	29·7	
434	21·00	26·6		452	21·00	30·3	
436	21·00	27·0		454	21·00	30·7	
438	21·00	27·4		456	21·05	31·2	
440	21·00	27·9		458	21·05	31·8	
442	21·00	28·2		460	21·05	32·2	
				462	21·05	32·6	
Umschaltung VIII auf 0·2 norm. *HCl*.							
463	21·05	36·5		480	21·10	43·1	
464	21·05	36·6		482	21·10	44·0	
466	21·05	37·4		484	21·10	44·5	
468	21·05	38·2		486	21·10	45·0	
470	21·05	39·0		488	21·10	46·1	
472	21·05	39·8		490	21·10	46·9	
474	21·05	40·7		492	21·10	47·7	
476	21·05	41·5	0·394	494	21·10	48·5	
478	21·10	42·2	(464/494)				
Umschaltung IX auf 0·1 norm. *HCl*.							
495	21·10	33·0		510	21·15	36·4	
496	21·10	33·3		512	21·15	36·8	
498	21·10	33·5		514	21·15	37·3	
500	21·15	33·9		516	21·15	37·8	
502	21·15	34·4		518	21·15	38·2	
504	21·15	34·8		520	21·15	38·7	
506	21·15	35·2	0·242	522	21·15	39·2	
508	21·15	36·0	(498/522)				

Die Kurven und Zahlen geben die bis zu jedem Zeitpunkt von jeder Säure unter dem jeweiligen Druck und bei der jeweiligen Temperatur entwickelten Wasserstoffmengen von 0° und 760 mm Druck an. Beide Kurven zeigen in ihrem Verlauf ein ständiges Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit. Die einzelnen Teile des Kurvenzuges können mit guter Genauigkeit als gerade Linien angesehen werden.

Die Auflösungsgeschwindigkeit wurde in folgender Weise berechnet. Sind $v_1, v_2, v_3 \ldots v_n, v_{n+1}, v_{n+2} \ldots v_{2n}$ die während eines Abschnitts gemessenen Wasserstoffmengen in Kubikzentimetern, $2n$ die Zahl der Messungen, und beträgt die zwischen den Messungen v_1 und v_{n+1} verstrichene Zeit t_1 in Minuten, die zwischen den Messungen v_2 und v_{n+2} verstrichene Zeit t_2, die zwischen v_3 und v_{n+3} verstrichene Zeit $t_3 \ldots t_n$, dann ist die Neigung des Kurvenabschnitts oder die Auflösungsgeschwindigkeit ϱ im Mittel:

$$\varrho = \frac{(v_{n+1} - v_1) + (v_{n+2} - v_2) + \cdots (v_{2n} - v_n)}{n(t_1 + t_2 + \cdots t_n)}$$

oder

$$\varrho = \frac{\sum\limits_{m=1}^{m=n} (v_{n+m} - v_m)}{n \sum t} \text{ in cm}^3/\text{min.}$$

Die so berechneten Werte für ϱ sind aus den Spalten 4 der Tabellen 2 und 3 zu ersehen. Von einem langen Kurvenstück, z. B. zwischen den Umschaltungen I und II, wurde sinngemäss nur ein Teil zur Berechnung der Auflösungsgeschwindigkeit verwendet. Weil erst einige Zeit nach der Umschaltung sich wieder eine gleichmässige Auflösungsgeschwindigkeit eingestellt hatte, wurden auch die beiden ersten Ablesungen nach der Umschaltung nicht mit berücksichtigt. Schliesslich wurde Umschaltung I überhaupt nicht verwertet, da bei ihr unter Umständen noch Anfangsstörungen wirksam sein konnten.

Die Verhältniszahlen der Auflösungsgeschwindigkeiten von Zink in 0·2 norm. und 0·1 norm. Salzsäure, und die dazugehörigen Leitfähigkeiten zeigen die Tabellen 4 und 5 (Spalte 4 und 5). Alle Angaben über die Auflösungsgeschwindigkeit in der stärkeren Säure haben den Index 1, alle Angaben über die Auflösungsgeschwindigkeit in der schwächeren Säure den Index 2. Unabhängig von der Richtung der Umschaltung wird die Verhältniszahl v immer in der Weise berechnet, dass die Auflösungsgeschwindigkeit in der stärkeren Säure durch die in der schwächeren Säure dividiert wird.

Tabelle 4. Auswertung des Versuchs I (Tabelle 2) über
in 0·2 norm. und

1	2	3	4		5		6	
Nr. der Umschaltung	Zeit	Temp.	Verhältniszahl für Umschaltung in Richtung[1]		Leitfähigkeit des Elektrolyten		Potentialdifferenz Zink | reversible Wasserstoffelektrode in Elektrolyt	
			I v_1	II v_2	0·2 norm. $\varkappa_1$	0·1 norm. $\varkappa_2$	0·2 norm. ε'_1	0·1 norm. ε_2
	Min.	°C	—	—	$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$		Volt	
II	178	21·45	2·03	—	0·0712	0·0360	0·779	0·761
III	218	21·65	—	1·37 (1·31)[2]	0·0704	0·0361	0·771	0·761
IV	274	21·85	1·80 (1·88)[2]	—	0·0707	0·0352	0·772	0·752
V	308	21·95	—	1·47	0·0697	0·0353	0·766	0·753
VI	348	22·10	1·74	—	0·0697	0·0343	0·766	0·747
VII	386	22·15	—	1·39	0·0683	0·0343	0·761	0·747
VIII	420	22·20	1·50	—	0·0683	0·0333	0·761	0·743

Tabelle 5. Auswertung des Versuchs II (Tabelle 3 und Fig. 8)
in 0·2 norm. und

1	2	3	4		5		6	
Nr. der Umschaltung	Zeit	Temp.	Verhältniszahl für Umschaltung in Richtung[1]		Leitfähigkeit des Elektrolyten		Potentialdifferenz Zink | reversible Wasserstoffelektrode in Elektrolyt	
			I v_1	II v_2	0·2 norm. $\varkappa_1$	0·1 norm. $\varkappa_2$	0·2 norm. ε'_1	0·1 norm. ε'_2
	Min.	°C	—	—	$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$		Volt	
II	204	20·35	2·19	—	0·0701	0·0354	0·778	0·758
III	248	20·50	—	1·44	0·0691	0·0354	0·770	0·759
IV	308	20·70	2·08	—	0·0693	0·0343	0·771	0·748
V	348	20·80	—	1·50	0·0678	0·0344	0·760	0·748
VI	396	20·90	1·90	—	0·0679	0·0330	0·760	0·741
VII	426	20·95	—	1·68	0·0663	0·0331	0·755	0·741
VIII	462	21·05	1·86	—	0·0663	0·0318	0·756	0·736
IX	494	21·10	—	1·63	0·0647	0·0318	0·751	0·737

[1]) Richtung I ist die Umschaltung 0·1 norm. → 0·2 norm. Säure. Richtung II ist die Umschaltung 0·2 norm. → 0·1 norm. Säure. [2]) Die Werte in Klammern sind auf Grund der mittleren Auflösungsgeschwindigkeit zwischen den Umschaltungen

die **Auflösungsgeschwindigkeit von Zink mit 0·08 % Blei 0·1 norm. Salzsäure.**

7		8		9		
Wasserstoffüberspannung in Elektrolyt		EMK der Lokalelemente		Widerstandskapazität berechnet aus der Auflösung in Säure		Widerstandskapazität im Mittel
0·2 norm. π'_1	0·1 norm. π'_2	0·2 norm. $(\varepsilon'_1 - \pi'_1)$	0·1 norm. $(\varepsilon'_2 - \pi'_2)$	0·2 norm. C_1	0·1 norm. C_2	C_m
Volt		Volt		cm⁻¹		
0·752		0·027	—	0·74	—	—
	0·728	0·019	0·033	0·52	0·62	0·58
0·736		0·035	0·024	0·65	0·40	0·53
	0·708	0·029	0·045	0·45	0·62	0·54
0·735		0·031	0·039	0·49	0·53	0·51
	0·635	0·026	0·113	0·40	1·21	0·81
		—	0·108	—	1·09	—

über die **Auflösungsgeschwindigkeit von Zink mit 1·009 % Blei 0·1 norm. Salzsäure.**

7		8		9		
Wasserstoffüberspannung in Elektrolyt		EMK der Lokalelemente		Widerstandskapazität berechnet aus der Auflösung in Säure		Widerstandskapazität im Mittel
0·2 norm. π'_1	0·1 norm. π'_2	0·2 norm. $(\varepsilon'_1 - \pi'_1)$	0·1 norm. $(\varepsilon'_2 - \pi'_2)$	0·2 norm. C_1	0·1 norm. C_2	C_m
Volt		Volt		cm⁻¹		
0·754		0·024	—	0·50	—	—
	0·719	0·014	0·040	0·29	0·61	0·45
0·729		0·045	0·030	0·60	0·44	0·52
	0·706	0·031	0·043	0·44	0·46	0·50
0·706		0·055	0·036	0·61	0·37	0·49
	0·658	0·050	0·084	0·54	0·76	0·65
0·711		0·045	0·079	0·44	0·69	0·57
		0·040	—	0·39	—	—

III und IV berechnet und dienen nur zur Berechnung des Kathodenpotentials zwischen diesen Umschaltungen.

Es fällt vor allem auf, dass die Auflösungsgeschwindigkeit nicht annähernd proportional der Leitfähigkeit der Säure ist. Eine Verdoppelung der Leitfähigkeit ruft keine entsprechende Steigerung der Auflösungsgeschwindigkeit hervor. Diese Tatsache steht in offenbarem Widerspruch zu den Versuchsergebnissen von Ericson-Aurén und Palmaer.

Für die auf experimentellem Wege ermittelten Verhältniszahlen wie für die später zu berechnenden theoretischen gilt in gleicher Weise, dass nur die Verhältniszahlen derjenigen Umschaltungen miteinander verglichen werden dürfen, deren Richtungssinn derselbe ist. Die Verhältniszahlen für die Umschaltung der stärkeren zur schwächeren Säure müssen, solange die Auflösungsgeschwindigkeit wächst, immer kleiner sein, als die Verhältniszahlen für die Umschaltung von der schwächeren zur stärkeren Säure[1]). Erst wenn die Auflösungsgeschwindigkeit sich nur noch sehr wenig oder gar nicht mit fortschreitender Auflösung ändert, hat der Sinn der Umschaltung keinen Einfluss auf die Grösse der Verhältniszahl. Da der ganzen Natur des Auflösungsvorganges nach die Änderung der Auflösungsgeschwindigkeit erst schnell, dann immer langsamer erfolgt, müssen die Verhältniszahlen der beiden Umschaltrichtungen sich allmählich einander nähern. Dies ist auch tatsächlich der Fall (Fig. 9 und 10).

7. Die Anwendung der Palmaerschen Formel auf die Versuche.

Aus Formel (1a) und (2) folgt für die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Salzsäure bei 18° der Ausdruck[2]):

$$\varrho = 6{\cdot}96\,\frac{\varkappa}{C}\,[\varepsilon_h - 0{\cdot}0288\,(\log c_{Zn^{\cdot\cdot}} - 2\log c_{H^{\cdot}}) - \pi'],$$

worin ε_h das Normalpotential von Zink gegen die Normalwasserstoffelektrode, $c_{Zn^{\cdot\cdot}}$ die Konzentration der Zinkionen und $c_{H^{\cdot}}$ die Konzentration der Wasserstoffionen im Elektrolyten bedeuten. Da die Versuche nicht bei konstanter Temperatur vorgenommen wurden (Tabelle 2 und 3), sind alle Werte der jeweiligen Versuchstemperatur entsprechend einzusetzen. Der Einfluss der Temperatur auf das Glied

[1]) Der Beweis hierfür ist folgender: Sind ϱ_1' und ϱ_1'' die Auflösungsgeschwindigkeiten zweier aufeinanderfolgender Abschnitte für die Auflösung in der stärkeren Säure und ist ϱ_2 die Auflösungsgeschwindigkeit des dazwischen liegenden Abschnitts für die Auflösung in der schwächeren Säure, dann ist $\varrho_1' < \varrho_1''$. Da $\varrho_2 =$ const, ist auch $\frac{\varrho_1'}{\varrho_2} < \frac{\varrho_1''}{\varrho_2}$.

[2]) Seine Ableitung siehe Z. physikal. Ch. **39**, 5. 1902.

0·0288 ($\log c_{Zn^{\cdot\cdot}} - 2 \log c_{H^{\cdot}}$) ist jedoch so klein, dass es genügt, für diesen Ausdruck eine mittlere Versuchstemperatur anzunehmen. Demgemäss ist für den Versuch mit Probe I bei einer mittleren Versuchstemperatur von 22° zu schreiben:

$$\varrho_{\mathrm{I}} = 6{\cdot}96 \frac{\varkappa}{C} [\varepsilon_h - 0{\cdot}0292 (\log c_{Zn^{\cdot\cdot}} - 2 \log c_{H^{\cdot}}) - \pi']. \qquad (7)$$

Somit lautet die Formel für die Berechnung der Verhältniszahl v_{I}:

$$v_{\mathrm{I}} = \frac{\varkappa_1 [\varepsilon_h - 0{\cdot}0292 (\log c_{Zn_1^{\cdot\cdot}} - 2 \log c_{H_1^{\cdot}}) - \pi'_1]}{\varkappa_2 [\varepsilon_h - 0{\cdot}0292 (\log c_{Zn_2^{\cdot\cdot}} - 2 \log c_{H_2^{\cdot}}) - \pi'_2]} \qquad (8)$$

oder wieder unter der Annahme, dass im vorliegenden Falle wenigstens angenähert $\pi'_1 = \pi'_2 = \pi'$ ist:

$$v'_{\mathrm{I}} = \frac{\varkappa_1 [\varepsilon_h - 0{\cdot}0292 (\log c_{Zn_1^{\cdot\cdot}} - 2 \log c_{H_1^{\cdot}}) - \pi']}{\varkappa_2 [\varepsilon_h - 0{\cdot}0292 (\log c_{Zn_2^{\cdot\cdot}} - 2 \log c_{H_2^{\cdot}}) - \pi']} \qquad (9)$$

Für den Versuch mit Probe II ist für eine mittlere Versuchstemperatur von 20·5° sinngemäss der Faktor 0·0291 in die Formeln (7), (8) und (9) einzusetzen.

Als das genaueste bisher bekannte Normalpotential für Zn/Zn^{II} gegen die Normalwasserstoffelektrode ist nach Foerster[1]) der von Horsch an Chloridlösungen gemessene Wert von 0·758 ± 0·002 Volt für 25° anzusehen.

Die Leitfähigkeit wurde additiv aus dem Anteil der Salzsäure und dem des Zinkchlorids bestimmt. Der Fehler, der durch die gegenseitige Beeinflussung des Dissoziationsgrades entsteht, ist verschwindend klein, wenn man bedenkt, dass es nicht auf die absoluten Werte der Leitfähigkeit ankommt, sondern auf das Verhältnis $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ für verschiedene Konzentrationen, und dass sowohl im Zähler wie im Nenner dieses Bruches der Fehler im gleichen Sinne wirksam ist. Die Werte für das Äquivalentleitvermögen und seine Temperaturkoeffizienten wurden dem Buche von Kohlrausch und Holborn[2]) entnommen.

Die Zink- und Wasserstoffionenkonzentrationen wurden ebenso, wie es Ericson-Aurén und Palmaer getan haben, nach dem Verfahren von Kay[3]) berechnet.

Es fehlt nur noch die Bestimmung des Wertes von π'. Alle Werte, die die Wasserstoffüberspannung π' bei endlicher Auflösungsgeschwin-

[1]) F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 3. Aufl. 1922. S. 181.
[2]) Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl. 1916.
[3]) S. A. Kay, Equilibrum between Sulphuric Acid and Sulphates in Aqueous Solutions (Pr. Roy. Soc. Edinburgh **22**, 502. 1898).

digkeit annehmen kann, liegen zwischen Null, dem Wert für die Potentialdifferenz Zink | reversible Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung. Ist die Wasserstoffüberspannung gleich Null, dann erreicht die Auflösungsgeschwindigkeit ihren grösstmöglichen Wert. Ist im

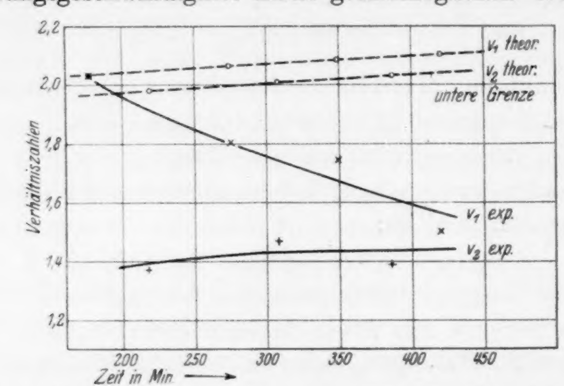


Fig. 9. Verhältniszahlen für die Auflösung von Zink mit 0·08% Blei in 0·2 norm. und 0·1 norm. *HCl*. Kurven v_1 für Richtung 0·1 norm. → 0·2 norm., Kurven v_2 für Richtung 0·2 norm. → 0·1 norm.

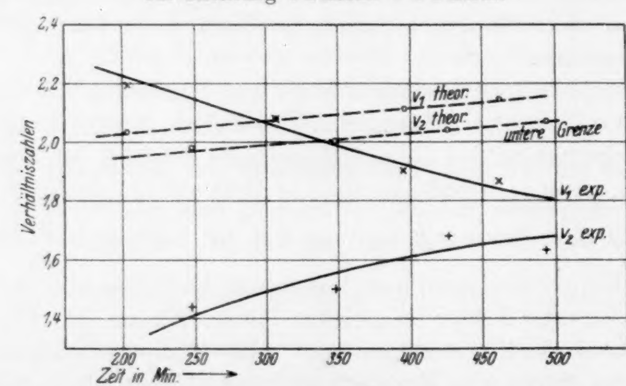


Fig. 10. Verhältniszahlen für die Auflösung von Zink mit 1·009% Blei in 0·2 norm. und 0·1 norm. *HCl*. Kurven v_1 für Richtung 0·1 norm. → 0·2 norm., Kurven v_2 für Richtung 0·2 norm. → 0·1 norm.

anderen Grenzfalle die Wasserstoffüberspannung gleich der Potentialdifferenz Zink | reversible Wasserstoffelektrode, dann wird die Auflösungsgeschwindigkeit Null.

Die mit der Wasserstoffüberspannung Null nach Gleichung (9) ermittelten Verhältniszahlen sind die kleinsten Verhältniszahlen, die unter der Annahme $\pi_1' = \pi_2'$ auftreten können. Fast alle experimentell

bestimmten Verhältniszahlen liegen jedoch noch unter diesen theoretisch möglichen Werten. Die der Probe II mit 1·009 % Blei liegen ihnen näher, als die der Probe I mit 0·08 % Blei.

Der Verlauf der Kurven (Fig. 9 und 10) zeigt deutlich, dass selbst die den PALMAERschen Versuchen nach scheinbar mögliche Annahme, dass für nicht allzu verschiedene Konzentrationen der angreifenden Salzsäure die Wasserstoffüberspannungen bei gleicher Widerstandskapazität einander gleich gesetzt werden können, keine Berechtigung hat. Damit entfällt zugleich die Möglichkeit, die Formel (5) exakt zu prüfen, indem man einem theoretischen einen experimentellen Wert gegenüberstellt. Es entsteht die neue Aufgabe, zu untersuchen, wie gross die Wasserstoffüberspannungen π'_1 und π'_2 sein müssen, damit die theoretisch errechneten Verhältniszahlen mit den experimentell gefundenen übereinstimmen.

8. Die Berechnung der Wasserstoffüberspannungen.

Aus Gleichung (1a) und (5) folgt:

$$v = \frac{\varkappa_1 (\varepsilon'_1 - \pi'_1)}{\varkappa_2 (\varepsilon'_2 - \pi'_2)}$$

$$\varepsilon'_1 - \pi'_1 = v \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1} (\varepsilon'_2 - \pi'_2)$$

$$\pi'_1 = v \pi'_2 \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1} + \varepsilon'_1 - \varepsilon'_2 v \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}$$

und für

$$A = v \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1} \qquad B = \varepsilon'_1 - \varepsilon'_2 v \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}$$

ist

$$\pi'_1 = A \pi'_2 + B. \tag{10}$$

Die Wasserstoffüberspannungen π'_1 und π'_2 sind durch eine lineare Beziehung miteinander verbunden. Diese gilt für jede Umschaltung. Ebenso wie die Auflösungsgeschwindigkeit kann auch die Wasserstoffüberspannung zwischen zwei Umschaltungen als konstant angesehen werden. Wenn man dann voraussetzt, dass für zwei aufeinanderfolgende Abschnitte des Angriffs in derselben Säure die Wasserstoffüberspannungen π'_1 und π''_1 sich nur sehr wenig verändern, also angenähert $\pi'_1 = \pi''_1$ ist, dann lässt sich aus

$$\pi'_1 = A' \pi'_2 + B'$$

und

$$\pi''_1 = A'' \pi'_2 + B'',$$

den Gleichungen für zwei aufeinanderfolgende Umschaltungen, die Grösse π'_2 des zwischen ihnen liegenden Abschnitts berechnen.

Führt man dieses Verfahren sinngemäss für den ganzen Kurvenzug durch, dann erhält man die bei der Auflösung in natürlichen

Lokalelementen wirksamen Wasserstoffüberspannungen (Tabelle 4 und 5).

Man findet, dass die Wasserstoffüberspannungen sehr hoch sind und mit fortschreitender Auflösung kleiner werden. Die EMK der Lokalelemente ist sehr klein, so dass bereits kleine Änderungen der Wasserstoffüberspannung grosse Änderungen der Auflösungsgeschwindigkeit nach sich ziehen. Die EMK der Lokalelemente wird mit fortschreitender Auflösung grösser.

Die Tabellen 4 und 5 (Spalte 9) zeigen die mit Hilfe der Wasserstoffüberspannungen berechneten Widerstandskapazitäten. Da die Wasserstoffüberspannungen jedoch in der zweiten Stelle nicht mehr ganz sicher sind, können die mit ihnen berechneten Widerstandskapazitäten nur sehr ungenau sein. Trotzdem ist zu erkennen, dass die Änderung der Widerstandskapazität mit fortschreitender Auflösung nur verhältnismässig klein sein kann.

Die Leitfähigkeit des Elektrolyten nimmt mit fortschreitender Auflösung allmählich ab. Das Potential der Anode wird unter dem zunehmenden osmotischen Druck der in Lösung gegangenen Metallionen nur langsam edler. Das Potential der Kathode ändert sich, wenn der Vorgang reversibel verläuft, auch nur langsam. (Bei Beendigung des Versuchs I waren 11·6% der 0·2 norm. Salzsäure und 16·2% der 0·1 norm. Säure verbraucht. Bei Beendigung des Versuchs II waren 14·4% der 0·2 norm. und 23·3% der 0·1 norm. Salzsäure verbraucht.) Damit ist die Wasserstoffüberspannung eine Grösse, die wesentlich für den Anstieg der Auflösungsgeschwindigkeit während des Versuches verantwortlich ist.

Mit fortschreitender Auflösung wird die Oberfläche der Probe und auch die ihrer kathodischen Verunreinigungen grösser. Infolgedessen sinkt die kathodische Stromdichte und die Wasserstoffüberspannung wird kleiner. Ebenso wirkt die Aufrauhung der Oberfläche auf eine Verminderung der Wasserstoffüberspannung hin.

Die sehr hohen Wasserstoffüberspannungen sind wahrscheinlich, wenn man in grober Annäherung die Stromdichte aus der Auflösungsgeschwindigkeit und der ganzen Oberfläche der zylindrischen Probekörper berechnet und mit den Stromdichteüberspannungskurven für Blei von BAARS[1]) vergleicht. Die berechneten Stromdichten liegen

[1]) BAARS, Ber. Ges. Beförd. ges. Naturw. Marburg **63**, Heft 10. 1918.

zwischen 10^{-2} und 10^{-3} Amp./cm². Selbst wenn man diese hohen Stromdichten nur als sehr grob angenähert betrachtet und annimmt, dass die wirklich vorhandenen Stromdichten noch etwas niedriger liegen, so würden auch diese noch genügen, um die berechneten sehr hohen Wasserstoffüberspannungen zu erklären.

Die geringe Temperaturerhöhung von 0·9° oder 1·0° während der Versuche hat auf die Versuchsergebnisse keinen Einfluss.

Auch die Anwesenheit geringer Mengen Sauerstoff hat für die vorliegenden Versuche keine störende Bedeutung. Nach einer persönlichen Mitteilung von Herrn Dr. E. Baars, Marburg, setzt Sauerstoff die Überspannung des Wasserstoffs herab. Der Betrag der Überspannungsminderung steigt dabei mit abnehmender Stromdichte rasch an. Bei den hier in Betracht kommenden hohen Stromdichten kann der Einfluss kleiner Mengen Sauerstoff von kleinem Partialdruck nur sehr gering gewesen sein.

Mit der Berechnung der Wasserstoffüberspannungen sind sämtliche Bedingungen festgelegt, unter denen die Theorie der Lokalelemente für die Auflösung von Zink in Salzsäure gültig ist. Unter diesen Umständen lassen sich die Vorgänge bei der Auflösung von Zink in Salzsäure quantitativ auf der Grundlage der Theorie der Lokalelemente auch dann deuten, wenn die Auflösungsgeschwindigkeit nicht annähernd proportional der Leitfähigkeit wächst.

9. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurde der allgemeine Verlauf der Auflösung von Eisen, Kupfer und Nickel in 0·1 norm. Salzsäure untersucht.

Es wurden die Bedingungen festgestellt, unter denen die Auflösung eines einzelnen Versuchskörpers in Salzsäure reproduzierbar ist.

Es wurde eine Versuchseinrichtung geschaffen, die es gestattet, die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren auf der Grundlage der Theorie der Lokalelemente bei gleicher Widerstandskapazität, jedoch unter sonst verschiedenen Bedingungen zu untersuchen.

Die Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0·2 norm. und 0·1 norm. Salzsäure unter Ausschaltung der Widerstandskapazität zeigen, dass die von Ericson-Aurén und Palmaer gemachten Annahmen über die Wasserstoffüberspannung nicht den wirklichen Verhältnissen entsprechen. Die Veränderlichkeit der Kathodenpotentiale ist vielmehr den von Liebreich gemachten Ausführungen

entsprechend zu berücksichtigen. Die Formel für die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren muss grundsätzlich lauten:

$$\varrho = f\frac{\varkappa}{C}(-\varepsilon+\pi). \tag{1b}$$

Die bei der Auflösung im natürlichen Lokalelement wirksamen Wasserstoffüberspannungen konnten annähernd berechnet werden. Sie sind unter den Bedingungen des Versuches besonders zu Beginn der Auflösung sehr hoch und werden mit fortschreitender Auflösung kleiner.

Die Änderung der Wasserstoffüberspannung bestimmt wesentlich den Fortgang der Auflösung und das Wachstum der Auflösungsgeschwindigkeit. Gegenüber den Veränderungen der Wasserstoffüberspannungen scheint die Änderung der Widerstandskapazität von geringerer Bedeutung zu sein.

Mit der Kenntnis der Wasserstoffüberspannungen liegen sämtliche Bedingungen fest, unter denen die Theorie der Lokalelemente für die Auflösung von Zink in Salzsäure gültig ist. Die Vorgänge bei der Auflösung von Zink in Salzsäure lassen sich somit quantitativ auf der Grundlage der Theorie der Lokalelemente auch dann deuten, wenn die Auflösungsgeschwindigkeit nicht annähernd proportional der Leitfähigkeit der Säure ist.

Ergänzung des Schrifttums.

Bauer und Vogel, Über das Rosten des Eisens in Berührung mit anderen Metallen und Legierungen (Mitt. a. d. Materialprüfungsamt **36**, 114. 1918).

Bengough, Stuart und Lee, Quantitative Measurement of Corrosion of Metals in Water and Salt Solutions (Am. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ. Nr. 177. 1929).

Bengough, Stuart und Lee, Theory of Metallic Corrosion in the Light of Quantitative Measurements (Pr. Roy. Soc. (A) **116**, 425. 1927. (A) **121**, 88. 1928).

Donker und Dengg, Die Korrosion des Eisens und seine anodische Polarisation (Korrosion u. Metallschutz **3**, 217. 1927).

Evans, U. R., Reproducibility in Corrosion Work (Trans. Am. electrochem. Soc. Preprint **57**, Heft 7. 1930).

Fischer, P., Über die Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen in Salzsäure (Z. Elektrochem. **35**, 502. 1929).

Klein, Die Beziehung der Rührgeschwindigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen (Z. anorg. Ch. **137**, 56. 1924).

Tödt, F., Korrosion und Reststrom I, II, III (Z. Elektrochem. **34**, 586, 853. 1928).

Tödt, F., Die direkte Anzeige der Metallkorrosion durch Stromstärkemessung und ihre praktische Bedeutung (Z. Ver. Zuckerind. **79**, Techn. Teil, S. 1. 1929).

Vondráček, R. und Jan-Isác-Kritžko, On the influence of impurities in zinc on its solubility in acid (Rec. Trav. chim. **44**, 376. 1925).

Berlin, Laboratorium f. Metallkunde a. d. Technischen Hochschule.

Zur Frage der natürlichen Klassifikation chemischer Verbindungen.

Von

F. M. Schemjakin[1]).

(Mit 6 Figuren im Text.)

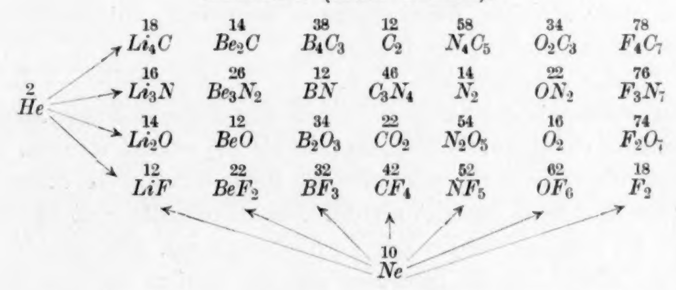
(Eingegangen am 26. 7. 30.)

Es wird versucht, aus einer von GRIMM aufgestellten Tabelle anorganischer Verbindungen durch gewisse Verschiebungen und Ergänzungen ein allgemeines System sowohl für anorganische als auch für organische Verbindungen abzuleiten, und zwar in Form mehrerer Teilsysteme. Die hierin und anderweitig zutage tretenden Analogien werden tabellarisch und graphisch dargestellt.

I. Anorganische Verbindungen.

Als Ausgangspunkt für eine natürliche Klassifikation der chemischen Verbindungen kann die folgende Tabelle 1 dienen, in der nach GRIMM die Carbide, Nitride, Oxyde und Fluoride der Elemente aus der zweiten Horizontalreihe des periodischen Systems systematisch zusammengestellt sind. Über jeder Verbindung ist die Summe der Ordnungszahlen bzw. Elektronen der beteiligten Atome angegeben, die im folgenden als molekulare Ordnungszahl N_m bezeichnet werden soll. Bei den aufgeführten Verbindungen handelt es sich bekanntlich — soweit sie nicht homöopolarer Natur sind — um die Ergänzung der äussersten Elektronengruppe der einen Atome zu einer stabilen Achtergruppe, entsprechend der Elektronenkonfiguration des Neons,

Tabelle 1 (nach GRIMM).



[1]) Mitgeteilt in der gemeinsamen Sitzung des Russ. Wiss. Chem. Inst. und der Chem. Abt. d. Ges. d. Liebh. d. wiss. Anthrop. u. Ethnogr. am 20. November 1929.

Tabelle 2. Oxyde, Basen, Säuren und deren Hydrate

N_m	10	30	20	50	30	70
	Ne	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5
Smp.	— 249°	950°	2500°	2030°	1600°	569°
Kp.	— 246·3°	—	2800°	2210°	2230°	600°
d	1·2	2·27	3·22—3·65	3·85—4·00	2·00—2·65	2·387
	FH	—	$NaOH$	$Mg_2O_3H_2$	AlO_2H	$Si_2O_5H_2$
Smp.	— 92·3°	—	318·4°	—	360°	—
Kp.	19·5°	—	1388°	—	—	—
d	0·99	—	2·13	—	3·413	—
	OH_2	$(FH_2)_2O$	—	$2\,NaOH\,.\,H_2O$	$Mg(OH)_2$	$Al_2O_5H_4$
Smp.	0°	—	—	—	—	—
Kp.	100°	—	—	—	—	—
d	1·0 u. 0·92	—	—	—	2·4	—
	NH_3	$(OH_3)_2O$	FH_2OH	—	NaO_2H_3	$Mg_2O_5H_6$
Smp.	— 77°	—	—	—	64·3°	—
Kp.	— 33·5°	—	—	—	—	—
d	0·63 u. 0·81	—	—	—	2·42	—
	CH_4	$(NH_4)_2O$	OH_3OH	$F_2O_3H_8$	—	$2\,NaOH\,.\,3\,H_2O$
Smp.	— 184°	— 78·5°	—	—	—	—
Kp.	— 161·4°	—	—	—	—	—
d	0·41	—	—	—	—	—
	Verschiebungsrichtung →		NH_4OH	$5\,H_2O$	FO_2H_5	—
Smp.			— 77°	—	—	—
Kp.			—	—	—	—
d			—	—	—	—
				$2\,NH_3\,.\,3\,H_2O$	$3\,H_2O$	$2\,FH\,.\,5\,H_2O$
Smp.				—	—	—
Kp.				—	—	—
d				—	—	—

während sich die äusserste Elektronengruppe der anderen Atome jeweils zu einer stabilen Zweiergruppe reduziert, entsprechend der Elektronenkonfiguration des Heliums.

In Tabelle 1 mögen nun — z. B. in der Oxydreihe — die dort stehenden Elemente der zweiten Periode durch die in Frage kommenden Elemente der dritten Periode (Na bis Cl) ersetzt werden. Dann erhält man die erste Horizontalreihe der folgenden Tabelle 2, an deren erste Stelle das Neon gestellt wurde. Die Kopfspalte gibt die molekularen Ordnungszahlen der Verbindungen an. Die zweite Horizontalreihe dieser Tabelle geht nun aus der ersten dadurch hervor, dass man diese in der durch den Pfeil gekennzeichneten Richtung verschiebt und gleichzeitig in jeder Verbindung von den elektroposi-

für die **zweite Periode vom** *Ne* **bis zum** *Cl*.

40	90	50	110	60	130	70	H-Zahl
SO_3 17° 45° 1·81—1·98	Cl_2O_7 — 82° —	—	R_2O_9	RO_5	R_2O_{11}	RO_6	0
PO_3H — — —	$S_2O_7H_2$ 35° — 1·9	ClO_4H — 112° 16° 18 mm 1·77	—	—	—	—	1 u. 2
SiO_3H_2 — — 2·2	$P_2O_7H_4$ — — —	SO_4H_2 10·5° — 1·85	$Cl_2O_9H_4$ — — —	—	—	—	2 u. 4
$Al(OH)_3$ — — 2·40	$Si_2O_7H_6$ — — —	PO_4H_3 42·4° — 1·88	$S_2O_9H_6$ — — —	ClO_5H_3 50·0° — 1·88	—	—	3 u. 6
$Mg(OH)_2 . H_2O$ — — —	$Al_2O_7H_8$ — — —	SiO_4H_4 — — —	$P_2O_9H_8$ 29·3° — —	SO_5H_4 8·5° 290° 1·95	—	—	4 u. 8
$NaOH . 2 H_2O$ — — —	$Mg_2O_7H_{10}$ — — —	AlO_4H_5 — — —	$Si_2O_9H_{10}$ — — —	PO_5H_5 — — —	—	ClO_6H_5 6·8 — —	5 u. 10
— — — —	$2 NaOH . 5 H_2O$ — — —	MgO_4H_6 — — —	$Al_2O_9H_{12}$ — — —	SiO_5H_6 — — —	—	SO_6H_6 — 38·9° 147° —	6 u. 12

tiven Atomen so viele durch Wasserstoffatome ersetzt, dass untereinanderstehende Verbindungen die gleiche Zahl von elektropositiven Atomen enthalten, wobei aber die Wasserstoffatome nicht mitgezählt sind. An die erste Stelle der so entstehenden zweiten Horizontalreihe der Tabelle 2 ist das dem Neon im periodischen System voraufgehende Fluor als Hydrid einzusetzen. In ähnlicher Weise ergibt sich die dritte Horizontalreihe der Tabelle 2 aus der zweiten usw. So erhält man schliesslich das in dieser Tabelle dargestellte System der Oxyde, Basen, Säuren und Hydrate der Elemente aus der dritten Periode. Trägt man dann die Schmelzpunkte, Siedepunkte und Dichten soweit als möglich in die Tabelle ein, so erkennt man in den verschiedenen Richtungen gewisse Regelmässigkeiten.

Ähnliche Tabellen kann man an Hand der Ausgangstabelle 1 auch für die Reihen der Carbide, Nitride und Fluoride aufstellen. Aus ihnen lässt sich durch passende Verschiebungen noch eine **dritte Art** von Tabellen gewinnen, und zwar vom Typus der folgenden Tabelle 3, die den GRIMMschen Hydridverschiebungssatz darstellt.

Tabelle 3.

6	7	8	9	10	46	47	48	49	50
C''''	N'''	O''	F'	Ne	SiO_4''''	PO_4'''	SO_4''	ClO_4'	—
	CH'''	NH''	OH'	FH		SiO_4H'''	PO_4H''	SO_4H'	ClO_4H
		CH_2''	NH_2'	OH_2			SiO_4H_2''	PO_4H_2'	SO_4H_2
			CH_3'	NH_3				SiO_4H_3'	PO_4H_3
Verschiebungsrichtung →				CH_4	Verschiebungsrichtung →				SiO_4H_4

Die nach den Verschiebungsprinzip auseinander hervorgehenden drei Arten von Tabellen kann man also als Teile eines einzigen Systems ansprechen.

Wenn dieses System **allgemeine** Gültigkeit beanspruchen soll, so müssen sich auch die Komplex- oder Molekularverbindungen sowie die in nichtwässerigen Lösungen existierenden Verbindungen darin einordnen. Hierüber sind gegenwärtig Untersuchungen im Gange.

II. Organische Verbindungen.

Beim Vergleich der Eigenschaften und Valenzen organischer Moleküle bzw. Radikale zeigt sich, dass der Anstieg der molekularen Ordnungszahlen und der Molekulargewichte dem „normalen" Verlauf der Eigenschaften **entgegengesetzt** erfolgt, was sich übrigens auch (nach WERNER) für verschiedene Reihen von anorganischen Komplexverbindungen ergibt, z. B. für die Reihe: $[CoCl_6]'''$, $[CoCl_5NH_3]''$, $[CoCl_4(NH_3)_2]'$, $[CoCl_3(NH_3)_3]$, $[CoCl_2(NH_3)_4]^{\cdot}$, $[CoCl(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$, $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$. Jener anomale Verlauf erklärt sich dadurch, dass das erwähnte allgemeine System nicht flächenhaft, sondern **räumlich** angeordnet ist, so dass z. B. die Reihen $[CoCl_6]'''$, $[CoCl_5NH_3]''$, ... und C_2H_6, C_2H_5, ... auf **anderen Schnitten** durch das System liegen, als die Reihen *He*, *Li*, *Be*, ... und *Ne*, *Na*, *Mg*, ... Das in Rede stehende System der organischen Verbindungen zeigt noch verschiedene andere periodische Änderungen, wie z. B. die von PETRENKO-KRITSCHENKO[1]) festgestellt.

[1]) PETRENKO-KRITSCHENKO, Z. physikal. Ch. **116**, 313. 1925; J. pr. Ch. [2], **111**, 23—35. 1925 usw.

Die Regelmässigkeit, mit der sich gewisse Eigenschaften organischer Verbindungen in homologen Reihen ändern, wird in den Tabellen der einschlägigen Literatur gewöhnlich durch stufenförmige Linien gekennzeichnet. In den folgenden Fig. 1 bis 6 sind nun derartige Regelmässigkeiten graphisch dargestellt, und zwar wurden in den ersten fünf Figuren als Abszissen die molekularen Ordnungszahlen (N_m), als Ordinaten die Siedepunkte (K_p), Dichten (d) und Brechungsindices (n_α) in den angegebenen Einheiten aufgetragen (siehe die verschiedenen Skalen links); in Fig. 3 sind ausserdem die geometrischen Anordnungen der Strukturelemente der betreffenden Verbindungen durch entsprechende Symbole (Dreieck, Quadrat usw.) angegeben. Der Parallelismus im regelmässigen Verlauf der erwähnten Eigenschaften tritt in diesen Figuren deutlich hervor.

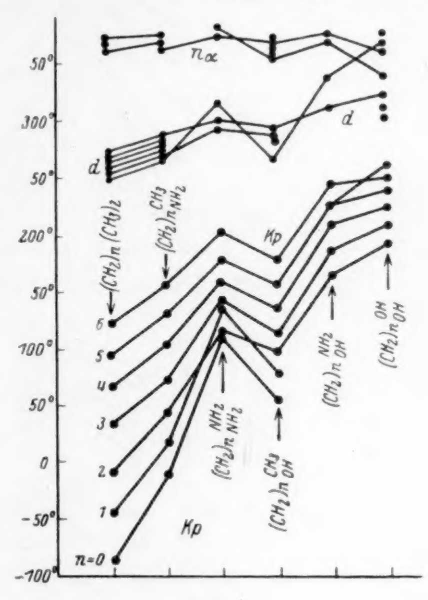


Fig. 1.

Fig. 6 stellt in Form eines Raumdiagramms für einige Reihen von Verbindungen die Siedetemperaturen in Abhängigkeit von den molekularen Ordnungszahlen und den Wasserstoffatomzahlen dar. Dieses Raumdiagramm entspricht einem Teilsystem von der in Tabelle 3 dargestellten Art. Am Fuss jeder Ordinate ist der „Strukturfaktor" der betreffenden Verbindung angegeben; er setzt sich aus den charakteristischen „Strukturordnungszahlen" der einzelnen Atomgruppen oder Strukturelemente, die das Molekül aufbauen, zusammen, wobei unter den „Strukturordnungszahlen" folgende Symbole verstanden werden:

Atomgruppe:	CH_3	NH_2	OH	CH_2	NH	CH
Strukturordnungszahl:	6^3	7^2	8^1	6^2	7^1	6^1,

so dass z. B. der Strukturfaktor für das Molekül $CH_3CH_2NH_2$ folgendermassen lautet: $6^3\,6^2\,7^2$. Wie Fig. 6 zeigt, liegen die Siedetemperaturen der Verbindungen einer bestimmten Reihe jeweils auf einer bestimmten

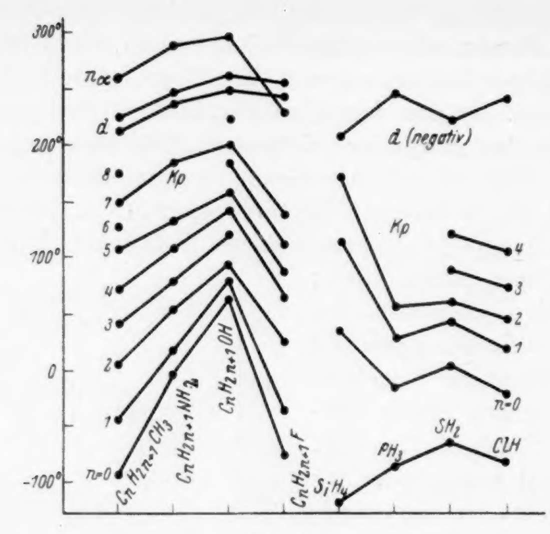


Fig. 2.

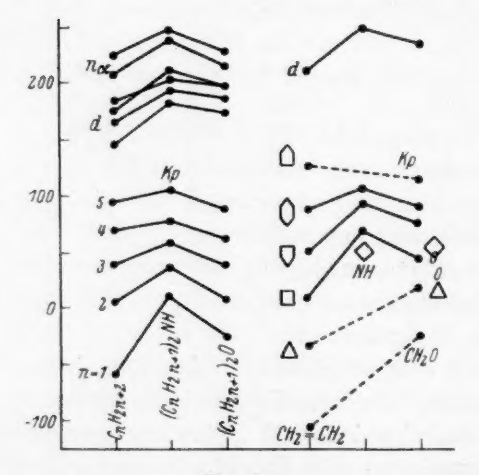


Fig. 3.

Kurve, und zwar erkennt man zwei Scharen solcher Kurven, von denen die einen (z. B. *a* . . . *a*) gestrichelt, die anderen (z. B. *b* . . . *b*) ausgezogen sind.

Den verschiedenen Isomeren eines gegebenen Moleküls kommen naturgemäss verschiedene Strukturfaktoren zu; so erhält man z. B. für die Isomeren des $C_4H_{10}O$ die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werte:

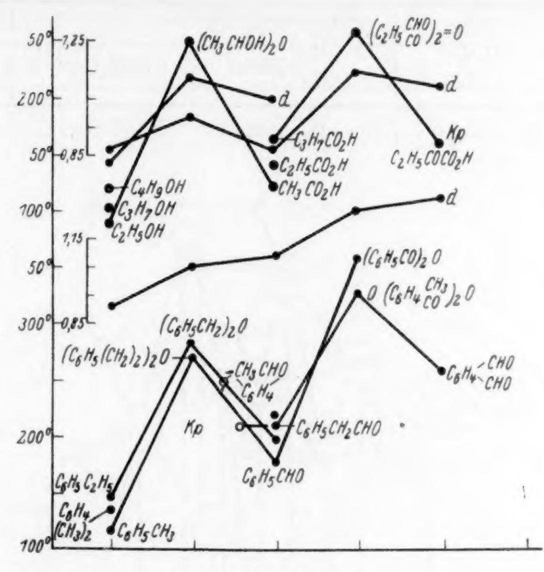

50°
1,25
200°
50°
0,85
100°
1,15
50°
300°
0,85
200°
100°
(CH3CHOH)2O
d
(C2H5 CHO CO)2=O
d
Kp
C3H7CO2H
C2H5CO2H
CH3CO2H
C2H5COCO2H
C4H9OH
C3H7OH
C2H5OH
d
(C6H5CO)2O
O (C6H4 CH3 CO)2O
(C6H5CH2)2O
(C6H5(CH2)2)2O
CH3CHO C6H4
Kp
C6H5CH2CHO
C6H5CHO
C6H4 CHO CHO
C6H5C2H5
C6H4(CH3)2
C6H5CH3

Fig. 4.

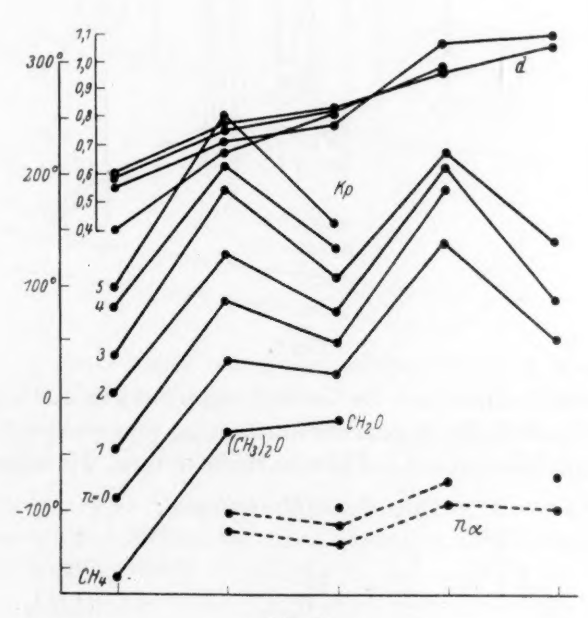

1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
300°
200°
100°
0
-100°
d
Kp
5
4
3
2
1
n=0
CH2O
(CH3)2O
CH4
nα

Fig. 5.

$CH_3(CH_2)_3OH$	$CH_3 \rangle O$ C_3H_7 / $(C_2H_5)_2O$	$(CH_3)_2CHCH_2OH$ / $CH_3 \rangle CHOH$ C_2H_5	$CH_3 \rangle O$ $(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_3COH$
$6^3\,6^2_3\,8^1$	$6^3_2\,6^2_2\,8$	$6^3_2\,6^2\,6^1\,8^1$	$6^3_3\,6^1\,8$	$6^3_3\,6\,8^1$

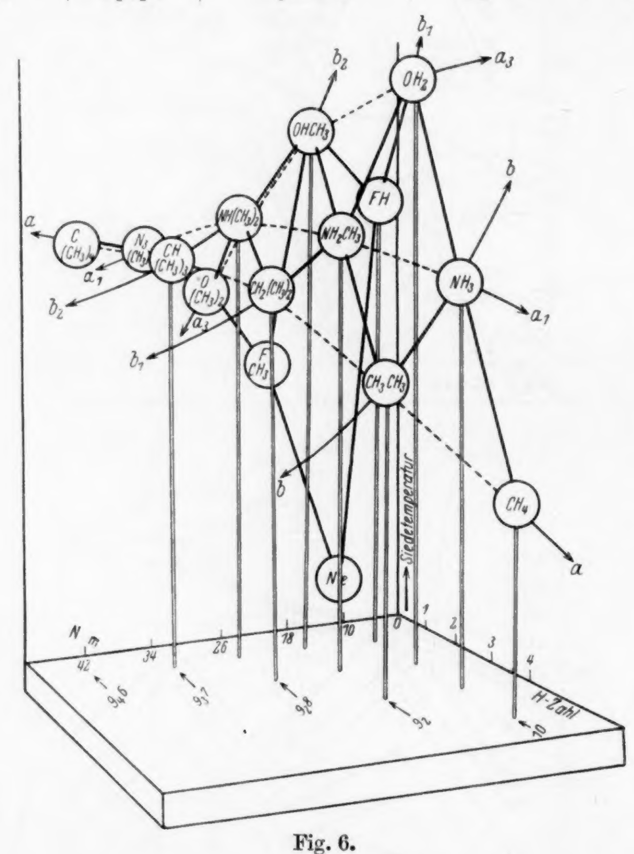


Fig. 6.

Andererseits kann man die Verbindungen mit **gleichem** Strukturfaktor jeweils nach der Anzahl der am Zentralatom gebundenen Atomgruppen einer bestimmten Art in eine Reihe ordnen, wie folgendes Beispiel zeigt:

Zahl der CH_3-Gruppen:

3	2	1
$C \equiv (CH_3)_3$, $C - C_4H_9$,	$C = (CH_3)_2$, $C - C_2H_5$, $C - C_3H_7$,	$C - CH_3$, $C \equiv (C_2H_5)_3$.

Tabelle 4. C_8H_{18}.

$Char_N$ $6^3_2\,6^2_6$	$6^3_3\,6^2_4\,6^1$	$6^3_4\,6^2_3\,6$	$6^3_4\,6^2_2\,6^1_2$	$6^3_5\,6^2\,6^1\,6$	$6^3_5\,6^1_3$	$6^6_3\,6_2$
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>(CH_2)_6$ Smp. Kp. -56·3° 125·0° d n_α 0·71 1·392	$CH\!<\!\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_5H_{11}\end{matrix}$ — 116·0° 0·70 1·396	$C\!\equiv\!\begin{matrix}(CH_3)_3\\C_4H_9\end{matrix}$ — — — —	$(CH_2CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix})_2$ -91·0° 108·2° 0·69 1·393	$C\!\equiv\!\begin{matrix}(CH_3)_3\\CH_2CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}$ — — — —	$CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\(CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix})_2\end{matrix}$ — — — —	$C\equiv(CH_3)_3$ $C\equiv(CH_3)_3$ — 104·0° — —
	$CH\!\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_4H_9\end{matrix}$ — 117·6° 0·71 —	$C\!\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_4\\C_3H_7\end{matrix}$ — — — —	$CH_2CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ $CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$ — 114·0° 0·72 1·409	$C\equiv(CH_3)_3$ $CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$ — 110·8° 0·72 1·418		
	[$CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\(C_3H_7)_2\end{matrix}$ — 118·0° 0·72 1·400]		[$CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}$ $CH=(CH_3)_2$ — 109·9° 0·71 1·403]			
	$CH\!<\!\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\C_3H_7\end{matrix}$ — 118·8° 0·72 1·402	$C\!\equiv\!\begin{matrix}CH_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}$ — — — —	$CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$ $CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$ — 116·5° 0·72 1·406	$C\!\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\\CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}$ — — — —		
			[$CH=(CH_3)_2$ $CH=(C_2H_5)_2$ — 114° 0·71 1·402]			

Wenn in einer Reihe von Verbindungen cis- und trans-Formen auftreten, wie z. B.

$$(CH_3)_2CH-CH(C_2H_5)_2,\quad \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>CH-CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix},$$

so kommen die trans-Formen stets auf die geraden, die cis-Formen auf die ungeraden Stellen, was der normalen Anordnung entspricht [vgl. B. W. NEKRASOW[1])].

[1]) B. W. NEKRASOW, J. Russ. Ges. [chem.] **60**, 19 bis 46. 1928.

Bei der Klassifizierung der organischen Verbindungen auf Grund des Strukturfaktors treten auch gewisse Regelmässigkeiten zutage, die sonst nicht erkannt würden. So ordnen sich z. B. die Strukturfaktoren der verschiedenen Isomeren entsprechend den verschiedenen Strukturwechseln, wie

$$-CH_2-CH_2-, \quad CH\!<, \quad -\overset{|}{C}-, \quad >CH-CH<, \quad -\overset{|}{\underset{|}{C}}-,$$

$$CH\!<, \quad >C-C< \quad \text{usw.}$$

in eine bestimmte Reihe ein. Tabelle 4 zeigt dies für C_8H_{18}; die Strukturfaktoren bilden hier die folgende Reihe: $\mathfrak{G}^3_2\mathfrak{G}^2_6$, $\mathfrak{G}^3_3\mathfrak{G}^2_4\mathfrak{G}^1$, $\mathfrak{G}^3_4\mathfrak{G}^2_3\mathfrak{G}$, $\mathfrak{G}^3_4\mathfrak{G}^2_2\mathfrak{G}^1_2$, $\mathfrak{G}^3_5\mathfrak{G}^2\mathfrak{G}^1\mathfrak{G}$, $\mathfrak{G}^3_5\mathfrak{G}^1_3$, $\mathfrak{G}^3_6\mathfrak{G}_2$. Wie man sieht, ändern sich die physikalischen Eigenschaften der betrachteten Verbindungen in horizontaler und vertikaler Richtung ziemlich regelmässig; z. B. nimmt die Siedetemperatur von oben nach unten zu und von links nach rechts ab (soweit sich aus den wenigen vorhandenen Daten erkennen lässt). Die in den gestrichelten eckigen Klammern stehenden Verbindungen hat man sich vor der Papierfläche in Höhe der in der Tabelle darüberstehenden Verbindungen angeordnet zu denken; die in der ausgezogenen Klammer stehende und jede ähnliche Verbindung muss entsprechend hinter der Papierfläche angeordnet gedacht werden.

Die vorstehenden Tabellen und graphischen Darstellungen ermöglichen also eine allgemeine Klassifizierung der chemischen Verbindungen in Kurven-, Flächen- und Körperfamilien, in denen sich die Eigenschaften regelmässig ändern.

Die oben dargestellten Untersuchungen werden fortgesetzt.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass eine allgemeingültige Klassifizierung der anorganischen und der organischen Verbindungen nach dem Vorgang Grimms dadurch versucht werden kann, dass aus einem bestimmten Teilsystem von Verbindungen (in tabellarischer Form) mittels bestimmter Verschiebungen und Ergänzungen durch Wasserstoffatome einige weitere Teilsysteme abgeleitet werden, die zusammen das allgemeine System der Verbindungen darstellen.

Die in den Tabellen der verschiedenen Teilsysteme zutage tretenden Regelmässigkeiten und Analogien im Verlauf gewisser Eigenschaften wurden durch geeignete graphische Darstellungen noch deutlicher zum Ausdruck gebracht.

Moskau, 1929 bis 1930.

Über die Modifikationen des Jodsilbers.

Von

R. Bloch und H. Möller.

(Aus der Röntgenabteilung des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 6 Tafel- und 2 Textfiguren.)

(Eingegangen am 21. 11. 30.)

Es werden Methoden angegeben, physikalisch reines Silberjodid herzustellen, und zwar solches vom Gittertypus der Zinkblende wie auch solches vom Wurtzitgittertypus. Der Übergang in die bei hoher Temperatur beständige (β)-Modifikation wird studiert und die Existenzgebiete werden festgestellt, so dass ein Zustandsdiagramm des Jodsilbers vorgeschlagen werden kann. Durch Vorstellungen über die spontane Keimbildung und Wachstumsgeschwindigkeit, durch Betrachtung der Grösse der Kristalle und ihrer Oberflächenbeschaffenheit wird versucht, die auftretenden Verzögerungserscheinungen, die besonders experimentell studiert wurden, zu erklären.

Einleitung.

Dass das Silberjodid bei Temperaturen unter 146° zu den Körpern gehört, die, auf dem gewöhnlichen Weg hergestellt, zwar chemisch, aber keineswegs physikalisch rein sind, hat zum erstenmal Wilsey[1]) auf röntgenographischem Wege gezeigt. Cohen[2]) und seine Mitarbeiter haben auf Erscheinungen dieser Art mit besonderem Nachdruck hingewiesen, und ihnen ist es zu verdanken, dass man sich heute der Bedeutung und der Häufigkeit dieser Erscheinungen bewusst ist. Das Silberjodid beansprucht in mehrfacher Hinsicht die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiker. Es ist im Gegensatz zu den anderen Silberhaloiden gefärbt und ändert nach Werneke[3]) bei 138° C seine Farbe von grünlichgelb in goldgelb. O. Lehmann[4]) zeigte, dass mit der Farbänderung bei grossen Kristallen auch die Doppelbrechung beim Erhitzen verschwindet und beim Abkühlen wieder auftritt. Das natürlich vorkommende Jodsilber (Jodyrit) wurde als hexagonal erkannt. Rodwell[5]) stellte fest, dass die Umwandlung von einer ausserordentlich starken und ungewöhnlichen Dichteänderung begleitet ist;

---

[1]) R. B. Wilsey, Phil. Mag. **46**, 487. 1923. [2]) E. Cohen, Physico-chemical Metamorphosis and some Problems in Piezochemistry. New York and London 1926. [3]) Werneke, Pogg. Ann. **142**, 560. 1871. [4]) O. Lehmann, Z. Krist. **1**, 492. 1877. [5]) Rodwell, Phil. Trans. (3) **173**, 1125. 1883.

es findet nämlich der Übergang von der „kalten“ zur „heissen“ Modifikation unter Kontraktion statt.

Bei erhöhtem Druck wurde dieser Übergang von MALLARD und LE CHATELIER[1]) und von TAMMANN[2]) studiert. TAMMANN fand, dass noch eine dritte Modifikation des Jodsilbers bei hohem Druck existieren muss, die sehr gut reversibel aus den damals bekannten Arten entsteht, dass ferner die Temperatur des Umwandlungspunktes zwischen heisser und kalter Form mit steigendem Druck erniedrigt wird.

KOHLRAUSCH[3]) studierte die Leitfähigkeit von AgJ in Abhängigkeit von der Temperatur und fand beim Umwandlungspunkt eine grössenordnungsmässige plötzliche Änderung derselben.

Das Jodsilber spielt in allen Betrachtungen der elektrischen Leitfähigkeit fester Körper eine grosse Rolle. Dennoch ist sein Zustandsdiagramm noch nicht in befriedigender Weise diskutiert worden, und es fehlten auch noch die dazu nötigen Versuche. Dass das Diagramm von TAMMANN nicht zur Beschreibung des physikalischen Verhaltens des Jodsilbers ausreicht, ergibt die Untersuchung von WILSEY, der aus Röntgenaufnahmen gewöhnlichen, gefällten, kalten Silberjodids den Schluss zog, dass dieses aus einem gut beständigen Gemisch zweier Modifikationen, einer vom Wurtzitgittertypus und einer vom Gittertypus der Zinkblende besteht. Zwischen G. AMINOFF[4]), der dem widersprach, und WILSEY entschieden N. H. KOLKMEIJER[5]) und E. COHEN und W. J. D. VAN DOBBENBURGH[6]) zugunsten von WILSEY. Mit der von TAMMANN gefundenen Modifikation konnte die von WILSEY entdeckte nicht identisch sein, da letztere bei gewöhnlichem Druck beständig ist.

Wir unternahmen nun im folgenden einen Versuch, diese Verhältnisse zu klären. Es gelang uns, die beiden kalten Modifikationen physikalisch rein herzustellen und ihre Existenzbedingungen aufzusuchen. Danach wandten wir uns den Verzögerungserscheinungen zu, die bei Reaktionen im festen Körper auftreten, und von denen wir meinen, dass sie am Beispiel der Modifikationsänderungen des Jodsilbers besonders gut zu studieren sind.

---

[1]) MALLARD und LE CHATELIER, J. Physique Rad. (2) **4**, 315. 1885. Bl. Soc. Min. **6**, 181. 1884. [2]) G. TAMMANN, Z. physikal. Ch. **75**, 733. 1910. [3]) F. KOHLRAUSCH, Pogg. Ann. **142**, 360. 1871. [4]) G. AMINOFF, Geol. Fören. Förh. **44**, 444. 1922. Z. Krist. **57**, 180. 1922. [5]) N. H. KOLKMEIJER, Akad. Amsterdam Versl. **37**, 481. 1928. [6]) E. COHEN und W. J. D. VAN DOBBENBURGH, Z. physikal. Ch. **137**, 289. 1928.

Röntgenographische Beobachtungen.

Die Röntgenaufnahmen (sämtlich nach der Debye-Scherrer-Methode) wurden hergestellt unter Verwendung einer Hadding-Röhre mit *Cu*-Antikathode, die bei etwa 40 Kilovolt und 17 Milliamp. betrieben wurde. Sehr störend trat bei den Aufnahmen die charakteristische Jod-*L*-Strahlung in Erscheinung, die durch die Kupferstrahlung sehr stark angeregt wird. Erst durch Bedeckung des Films mit einer etwa 20 μ starken Aluminiumfolie gelang es, den Schleier so weit zu unterdrücken, dass die Interferenzlinien klar hervortraten.

Die erhaltenen Aufnahmen waren je nach der Herstellungsart und der Vorgeschichte des Präparats weitgehend verschieden; ihre Deutung war immer möglich auf Grund der Annahme, dass Gemische der zuerst von Wilsey beschriebenen beiden Modifikationen des Silberjodids vorlagen, in denen bald die kubische, bald die hexagonale Modifikation den überwiegenden Bestandteil bildete.

Wir konnten in unseren Aufnahmen etwa fünf Typen von Diagrammen unterscheiden, die in Tafel 1, Fig. 1 bis 5 reproduziert sind. Für die Typen 1 bis 4 ist die Lage der Linien und die Intensitätsverteilung in Textfig. 1 noch einmal schematisch dargestellt. Die Tabelle 1 gibt ein Verzeichnis der nach Wilsey berechneten Werte sin ϑ für das kubische und für das hexagonale Gitter, sowie die Intensitätsverteilung auf den Diagrammen vom Typus 1 bis 4.

Das Bild vom Typus 1 (Tafel 1, Fig. 1) ist das Diagramm der rein kubischen Modifikation; alle Linien lassen sich (vgl. Tabelle 1) auf Grund des kubischen Elementarkörpers ($a = 6{\cdot}49$ Å) allein indizieren. Man erhält diese Modifikation rein durch Pulverisieren irgendeines grosskristallinen (z. B. aus dem Schmelzfluss erstarrten) Jodsilberpräparats.

Rein hexagonales Jodsilber liefert das Röntgendiagramm Typus 2 (Tafel 1, Fig. 2). Alle Linien können durch den hexagonalen Elementarkörper $a = 4{\cdot}59$ Å, $c = 7{\cdot}53$ Å gedeutet werden (vgl. Tabelle 1). Man erhält diese Modifikation durch Auflösen eines beliebigen Jodsilberpräparats in konzentrierter Jodkalilösung und nachheriges Wiederausfällen von Jodsilber durch Verdünnen der Lösung.

Aus dem Schmelzfluss erstarrtes Jodsilber, das keiner weiteren Behandlung, insbesondere keiner Pulverung und keiner Wiedererhitzung unterzogen wurde, liefert das Röntgendiagramm Typus 5a (Tafel 1, Fig. 5a). Auch dieses Präparat ist rein hexagonal (es liefert alle Linien und nur die Linien vom Typus 2); nur sind hier alle

Tabelle 1. **Indizierung und Intensitätsverteilung in den Röntgendiagrammen von Jodsilber.**

Kubisch		Hexagonal		Beobachtete Intensitätsverteilung			
Indizierung	sin ϑ_{ber}	Indizierung	sin ϑ_{ber}	Typus 1	Typus 4	Typus 3	Typus 2
$\beta(111)$	0·1855	$\beta(0002)$	0·1853	s.	s.	s.	s.s.s.
—	—	$\alpha(10\bar{1}0)$	0·1937	—	s.s.	s.s.	m.
$\alpha(111)$	0·2055	$\alpha(0002)$	0·2053	s.st.	st.	st.	m.
—	—	$\alpha(10\bar{1}1)$	0·2191	—	—	s.s.s.	m.
—	—	$\alpha(10\bar{1}2)$	0·2823	—	—	s.s.s.	s.
$\beta(220)$	0·3033	$\beta(11\bar{2}0)$	0·3029	s.	s.	s.	s.s.
—	—	$\beta(10\bar{1}3)$	0·3285	—	—	—	s.s.
$\alpha(220)$	0·3357	$\alpha(11\bar{2}0)$	0·3354	s.st.	s.st.	s.st.	st.
$\beta(311)$	0·3554	$\beta(11\bar{2}2)$	0·3551	s.	s.	s.	—
—	—	$\alpha(10\bar{1}3)$	0·3640	—	s.s.	s.	st.
—	—	$\alpha(20\bar{2}0)$	0·3870	—	—	—	s.s.
$\alpha(311)$	0·3937	$\alpha(11\bar{2}2)$	0·3932	s.st.	s.st.	s.st.	st.
—	—	$\alpha(20\bar{2}1)$	0·4007	—	—	—	s.s.
—	—	$\alpha(20\bar{2}2)$	0·4382	—	—	—	s.s.
—	—	$\beta(20\bar{2}3)$	0·447	—	—	—	s.s.
$\alpha(400)$	0·4745	—	—	s.	s.	s.	—
—	—	$\alpha(20\bar{2}3)$	0·495	—	s.s.	s.s.	m.
—	—	$\alpha(21\bar{3}0)$	0·5123	—	—	s.s.s.	s.s.
$\alpha(331)$	0·5170	—	—	m.	m.	s.	—
—	—	$\alpha(21\bar{3}1)$	0·5227	—	—	s.s.s.	s.s.
—	—	$\alpha\begin{cases}(10\bar{1}5)\\(21\bar{3}2)\end{cases}$	0·549 0·552	—	—	s.s.	s.
$\alpha(422)$	0·5813	$\alpha(30\bar{3}0)$	0·581	m.	m.	m.	m.
—	—	$\alpha(21\bar{3}3)$	0·598	—	s.s.	s.	m.
$\alpha\begin{cases}(333)\\(511)\end{cases}$	0·6167	$\alpha\begin{cases}(30\bar{3}2)\\(0006)\end{cases}$	0·616 0·616	s.	m.	m.	m.
$\beta(531)$	0·634	$\beta\begin{cases}(22\bar{4}2)\\(11\bar{2}6)\end{cases}$	0·634 0·634	s.s.s.	—	—	—
—	—	$\alpha(20\bar{2}5)$	0·643	—	—	—	s.
$\alpha(440)$	0·671	$\alpha(22\bar{4}0)$	0·671	s.	s.	s.	s.
$\alpha(531)$	0·702	$\alpha\begin{cases}(22\bar{4}2)\\(11\bar{2}6)\end{cases}$	0·702 0·702	m.	m.	m.	m.
—	—	$\alpha\begin{cases}(21\bar{3}5)\\(20\bar{2}6)\\(31\bar{4}2)\end{cases}$	0·726 0·728 0·728	—	—	—	s.
$\alpha(620)$	0·751	—	—	s.	s.	s.s.	—
—	—	$\alpha(31\bar{4}3)$	0·763	—	—	—	s.
—	—	$\alpha\begin{cases}(40\bar{4}2)\\(21\bar{3}6)\end{cases}$	0·801 0·802	—	—	—	s.s.
$\alpha(444)$	0·822	$\alpha(0008)$	0·821	s.s.	s.s.	ss.	—
—	—	$\alpha(40\bar{4}3)$	0·834	—	—	—	s.s.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Kubisch		Hexagonal		Beobachtete Intensitätsverteilung			
Indizierung	sin ϑ_{ber}	Indizierung	sin ϑ_{ber}	Typus 1	Typus 4	Typus 3	Typus 2
α {(5 5 1) (7 1 1)}	0·847	α {(3 0 $\bar{3}$ 6) (3 2 $\bar{5}$ 1)}	0·847 0·850	s.	s.	ss.	—
—	—	α (3 1 $\bar{4}$ 5)	0·867	—	—	—	s.s.
α (6 4 2)	0·888	α {(4 1 $\bar{5}$ 0) (1 1 $\bar{2}$ 8)}	0·887 0·887	s.	s.	s.	s.
—	—	α (3 2 $\bar{5}$ 3)	0·898	—	—	—	s.s.
α {(5 5 3) (7 3 1)}	0·911	α {(4 1 $\bar{5}$ 2) (2 2 $\bar{4}$ 6)}	0·911 0·911	s.	s.	s.	s.

Textfig. 1.

Schematische Darstellung der Röntgendiagramme von Jodsilber bei Raumtemperatur. Typus I: kubische Modifikation, grobkristallines Jodsilber pulverisiert. — Typus II: hexagonale Modifikation, aus einer Lösung von *AgJ* in *KJ* durch Verdünnen ausgefällt. — Typus III: Gemisch kubisch + hexagonal, aus äquivalenten Mengen $AgNO_3$ und *KJ* gefällt. — Typus IV: Gemisch kubisch + hexagonal, in verdünnter Lösung bei $AgNO_3$-Überschuss gefällt.

Interferenzen in einzelne Punkte aufgelöst: das Präparat ist grobkristallin.

Rein hexagonal (grobkristallin, Typus 5a) sind ferner alle Jodsilberpräparate, die man aus einer Lösung von Jodsilber etwa in Kaliumjodid, Jodwasserstoffsäure oder Mercurinitrat erhält. Auch das natürlich vorkommende Jodsilber (Jodyrit) ist hexagonal.

Nach mehrmaligem Hinundherüberschreiten des Umwandlungspunktes bei 146° liefert das aus dem Schmelzfluss erstarrte Jodsilber das Röntgenbild vom Typus 5b (Tafel 1, Fig. 5b). Man erkennt jetzt zwei Arten von Interferenzlinien. Neben den in Punkte aufgelösten

hexagonalen Linien des Typus 5a sind die gleichmässig mit Intensität belegten Linien des Typus 1 (kubisch) vorhanden. Es ist also durch wiederholtes Überschreiten des Umwandlungspunktes ein Teil des grobkristallinen hexagonalen Präparats kleinkristallin kubisch geworden. Das Präparat wurde während der Aufnahme absichtlich nicht gedreht, um den Unterschied in der Kristallitgrösse deutlich zu machen.

Bei der gewöhnlichen Darstellung des Jodsilbers durch Fällung aus Kaliumjodid- und Silbernitratlösung erhält man stets Gemische von kubischem und hexagonalem Jodsilber. Ein Beispiel hierfür ist als Typus 3 reproduziert (Tafel 1, Fig. 3). Das Präparat für diese Aufnahme wurde durch Fällung aus äquivalenten Mengen Kaliumjodid- und Silbernitratlösung erhalten. Dass ein Gemisch vorliegt, erkennen wir daran, dass die nur kubisch deutbaren Linien (4 0 0), (3 3 1) und (6 2 0) neben nur hexagonal deutbaren auftreten (vgl. Textfig. 1 und Tabelle 1). Die Intensitätsverteilung lässt schliessen, dass die kubische Modifikation als überwiegender Bestandteil vorhanden ist.

Wendet man bei der Fällung stark verdünnte Lösungen und grossen Überschuss von Silbernitrat an, so wird der Anteil der kubischen Modifikation noch grösser (Typus 4, Tafel 1, Fig. 4, Textfig. 1, Tabelle 1). Wir schliessen daraus, dass primär bei der Fällung nur oder fast nur kubisches Jodid entsteht, das sich aber sofort in überschüssigem Jodkali teilweise löst und später beim Auswaschen in hexagonaler Kristallform wieder ausgefällt wird. Damit erklärt sich auch, dass durch keine Variation der Fällungsbedingungen ein völlig rein kubisches Präparat erhalten werden kann.

Nachdem durch diese Untersuchungen die Existenz von zwei kalten Modifikationen des Jodsilbers mit Sicherheit bestätigt und Verfahren zu ihrer Reindarstellung gefunden waren, konnten wir die reinen Modifikationen auf ihr Verhalten bei höheren Temperaturen prüfen. Dabei ergab sich, dass beide kalten Modifikationen, die kubische und die hexagonale, bei etwa 146° die für das Gemisch bekannte Umwandlung[1]) (äusserlich am deutlichsten durch die Farbänderung erkennbar) in eine neue Modifikation erleiden.

Für die röntgenographische Untersuchung bei höheren Temperaturen konstruierten wir eine heizbare Kamera, in der die Temperatur

[1]) Über die Temperatur der Umwandlung vgl. weiter unten S. 255.

der für die Aufnahme wirksamen äussersten Präparatschicht auf bolometrischem Wege mit hinreichender Genauigkeit (etwa $\pm 2°$) gemessen werden konnte. Es ergab sich, dass über etwa 165° beide kalten Modifikationen vollständig in ein und dieselbe heisse umgewandelt waren: Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen über 165° und von Präparaten verschiedener Vorgeschichte zeigten keinen Unterschied. Das Röntgendiagramm der heissen Modifikation ist in Tafel 1, Fig. 6 reproduziert[1]).

Besonders interessant ist nun das Verhalten dieser heissen kubischen Modifikation beim Rücküberschreiten der Umwandlungstemperatur. Es entsteht dabei keineswegs, wie man zunächst erwarten möchte, unabhängig von der Vorgeschichte des Präparats, ein und dasselbe Gemisch von kalter kubischer und hexagonaler Modifikation. Die heisse Modifikation bewahrt sich vielmehr ein „Gedächtnis" dafür, aus welcher Ausgangsform sie entstanden ist: Nach einmaligem Hinundherüberschreiten des Umwandlungspunktes ist röntgenographisch keine Veränderung eines Präparats zu erkennen. Kubisches Jodsilber wird wieder kubisch, hexagonales wieder hexagonal, Gemische werden Gemische gleicher prozentualer Zusammensetzung wie vorher, obwohl im heissen Zustand alle Präparate identische Röntgendiagramme geben.

Bei hexagonaler Ausgangsmodifikation ist eine Zerstörung des Gedächtnisses durch Erhitzung bis nahe an den Schmelzpunkt während längerer Zeit (einige Stunden) oder durch sehr oft wiederholtes Hinundherüberschreiten des Umwandlungspunktes möglich. Es entstehen dann neben der hexagonalen Ausgangsform geringe Mengen der kalten kubischen Modifikation: im Röntgendiagramm treten neben den hexagonalen Interferenzen die drei rein kubischen Linien (4 0 0), (3 3 1) und (6 2 0) auf.

Bei kubischem Ausgangspräparat gelingt dagegen die Zerstörung des Gedächtnisses (scheinbar, vgl. S. 265) durch noch so langes Erhitzen nicht. Das Präparat kehrt immer wieder in die kubische Ausgangsform zurück. Immerhin ist es bei der im vorliegenden Falle besonders geringen Empfindlichkeit des röntgenographischen Nachweises möglich, dass kleine Mengen hexagonalen Jodids entstehen.

---

[1]) Die Struktur der heissen Modifikation ist nach AMINOFF (Geol. Fören. Förh. 44, 444. 1922) kubisch mit kompliziertem Elementarkörper, Inhalt mindestens 10 Moleküle AgJ. Unsere Aufnahmen bestätigen diesen Befund, ohne bezüglich Bestimmung der Elementarkörpergrösse und der Atomlagen darüber hinaus zu führen.

Zur Aufsuchung der Existenzgebiete der beiden kalten Modifikationen wurden auch unter 146° Temperversuche angesetzt. Zwei Öfen wurden mit je einem kubischen und einem hexagonalen Präparat beschickt und der eine während 6 Wochen auf 125±5°, der andere ebenso lange auf 135±5° geheizt. Bei der nachfolgenden röntgenographischen Untersuchung zeigten sich die bei 125° getemperten Präparate unverändert, während von den bei 135° getemperten Präparaten das kubische hexagonal geworden war. Demnach ist also oberhalb etwa 135° die hexagonale Modifikation die allein beständige. Bei Temperaturen knapp unter dem Umwandlungspunkt in die „heisse" Modifikation vollzieht sich die Umwandlung „kalt kubisch" → hexagonal wesentlich rascher. Bei 144° genügten bereits 15 Stunden für eine sehr weitgehende Umwandlung.

Schliesslich prüften wir noch, welche Modifikation in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Synthese von Jodsilber aus den Elementen entsteht. Zu diesem Zweck jodierten wir Silberspiegel, die nach dem gewöhnlichen Verfahren auf dünnen Glasstäbchen niedergeschlagen waren, mit Joddampf bei verschiedenen Temperaturen und fanden, dass oberhalb der Temperatur des Umwandlungspunktes (146°) immer Präparate vom rein kubischen Typus 1 entstanden, dass knapp unter dem Umwandlungspunkt Gemische aus kubischer und hexagonaler Modifikation erzielt wurden, und dass schliesslich alle Präparate, die unter 135° jodiert wurden, immer rein kubisch waren. Allerdings ist diese Art der Aufsuchung der Existenzgebiete nicht ganz einwandfrei, da die tatsächliche Temperatur während des Jodierungsprozesses nur sehr ungenau bestimmt werden kann. Wir hatten zwar an der Stelle des Präparats ein Thermoelement, mit dem wir die Temperatur des Joddampfes kontrollierten (der heisse Joddampf wurde, um bei allen Versuchen die gleiche Jodkonzentration zu haben, so hergestellt, dass wir kalte Luft über kalten Jodkristallen sich mit Jod sättigen liessen und dann in einer elektrisch geheizten Röhre auf die gewünschte Temperatur brachten); jedoch ist sicherlich die Temperatur des Präparats im Moment der Jodierung eine andere als die gemessene, da die Bildungswärme des Jodsilbers nicht unbeträchtliche und nicht gut erfassbare Temperatursteigerungen hervorrufen muss.

Durch Sublimation entstandenes Jodsilber wurde ebenfalls untersucht; es gehörte entweder dem Typus 3 oder dem Typus 2 an, nur einmal dem Typus 2, sonst immer dem Typus 3. Es gelang uns nicht, beim Sublimieren die Versuchsbedingungen so exakt definiert zu

wählen, dass wir es in die Hand bekommen hätten, die beiden Modifikationen auf diese Weise beliebig entstehen zu lassen.

Nach den Druckversuchen von G. TAMMANN[1]) mit erschmolzenen und gefällten Jodsilberpräparaten findet bei dem hohen Druck von etwa 3000 Atm. eine Modifikationsänderung statt. Da diese Umwandlung sehr gut reversibel verläuft, ist es von vornherein wenig wahrscheinlich, dass diese bei hohem Druck beständige Modifikation mit unserer „kalten kubischen“ identisch ist, da ja die Umwandlung hexagonal → „kaltkubisch“ sich nur sehr schwer vollzieht. Immerhin glaubten wir, diese Möglichkeit prüfen zu müssen und setzten deshalb hexagonales Jodsilber einem Druck von 3000 Atm. aus. Nach dem Entspannen zeigte sich jedoch, wie erwartet, keine Veränderung des Röntgendiagramms. Auch ein kubisches gleich behandeltes Präparat zeigte keine Änderung. Damit dürfte sichergestellt sein, dass in der TAMMANNschen Modifikation I eine weitere, also vierte Modifikation des Jodsilbers vorliegt. Leider existiert noch keine Methode, Röntgendiagramme bei so hohem Druck aufzunehmen, so dass die direkte röntgenographische Bestätigung nicht möglich ist.

Mikroskopische Beobachtungen.

Mit unseren Beobachtungen unter dem Polarisationsmikroskop beabsichtigten wir nicht so sehr eine genaue absolute Festlegung der einzelnen beim *AgJ* vorkommenden Umwandlungstemperaturen; es kam uns vielmehr vor allem darauf an, den nach der Phasenregel zu erwartenden Temperaturunterschied der beiden Umwandlungen „kaltkubisch“ ⇄ „heisskubisch“ und hexagonal ⇄ „heisskubisch“ zu finden und zu messen. Auch wollten wir prüfen, ob diese Umwandlungen stets prompt verlaufen oder ob Verzögerungen eintreten. Wir benutzten als Signal der eingetretenen Umwandlung die Änderung der Farbe des Präparats und das Auftreten bzw. Verschwinden von Doppelbrechung in hexagonalen Präparaten. Beide Effekte sind im Mikroskop sehr deutlich und scharf zu beobachten und deshalb für unseren Zweck gut geeignet. Hexagonale und „kaltkubische“ Präparate sind nahezu völlig gleich grünlichgelb gefärbt; die hexagonalen vielleicht ein wenig gelblicher als die kubischen; doch mag dieser wenig deutliche Unterschied auch in etwas verschiedener Korngrösse begründet sein. Bei beiden kalten Modifikationen wird die Farbe mit

---

[1]) G. TAMMANN, loc. cit., S. 741.

steigender Temperatur allmählich leuchtender und mehr rein gelb, bis dann bei der Umwandlung in die „heisskubische“ Modifikation ein plötzlicher Farbumschlag in ein leuchtendes Goldgelb erfolgt. Bei weiterer Temperatursteigerung vertieft sich dann das Goldgelb der heissen Modifikation kontinuierlich zu immer satteren und roteren Farben; die Farbe geht über orange und leuchtend rot zu einem satten dunkelrot bei Schmelztemperatur. Sprunghafte Änderungen der Farbe treten dabei nicht auf.

Zur Heizung der Präparate unter dem Mikroskop verwendeten wir zwei verschiedene Öfen. Der eine (Ofen Nr. 1) bestand aus einem Asbestrahmen, in dem Platindraht in mehrfachen Hinundhergängen ausgespannt war. Das Präparat wurde zwischen zwei Deckgläschen auf diesen Ofen aufgelegt und konnte im auffallenden und im durchfallenden Licht beobachtet werden. Dieser Ofen hatte wegen seiner geringen Wärmekapazität jedoch den Nachteil, auf kleine Stromschwankungen stark zu reagieren; auch herrschten im Präparat relativ beträchtliche Temperaturunterschiede, so dass sehr sorgfältig auf Beobachtung immer derselben Präparatstelle geachtet werden musste. Für alle Versuche, bei denen auf Beobachtung der Doppelbrechung verzichtet werden konnte, verwendeten wir deshalb ausserdem einen Ofen mit höherer Wärmekapazität (Ofen Nr. 2), bei dem das Präparat auf einer Kupferplatte lag, die auf einer grossen Fläche überall gleiche Temperatur hatte, so dass hier verschiedene Präparate nebeneinander liegend gleichzeitig beobachtet werden konnten. Zur Temperaturmessung benutzten wir ein *Au*-*Pt*-Thermoelement (Durchmesser der Lötstelle etwa 0·1 mm) in Verbindung mit einem Spiegelgalvanometer, auf dessen Skala bei unserem Thermoelement 5·4 mm 1° C bedeuteten. Die Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit hielten wir zunächst bei allen Versuchen im Umwandlungsbereich konstant auf etwa 0·2° pro Sekunde.

Wir prüften zunächst die Frage, ob Farbänderung und Doppelbrechungsänderung bei gleicher Temperatur erfolgen. Es ist zwar anzunehmen, dass beide Effekte der gleichen Ursache, eben der Umwandlung in die heisse Modifikation, ihre Existenz verdanken; immerhin erschien, nachdem jetzt zwei kalte Modifikationen vorlagen, eine Prüfung dieser Frage notwendig. Wir benutzten dazu den Ofen Nr. 1. Auf ein Deckgläschen wurde Jodsilber aufgeschmolzen und mit einem zweiten Deckglas bedeckt auf den Ofen unter das Polarisationsmikroskop gebracht. Das Präparat zeigte in Übereinstimmung mit dem

röntgenographischen Befund (vgl. S. 249) nur einige grosse, deutlich doppelbrechende Kristalle. Es war also rein hexagonal grosskristallin. Die Farbe konnte im auffallenden Licht leicht beurteilt werden.

Das Intensitätsverhältnis von reflektiertem und durchfallendem Licht wurde nun so geregelt, dass Färbung und Doppelbrechung des Präparats gleichzeitig beobachtet werden konnten. Ein zeitlicher Unterschied bzw. also Temperaturunterschied zwischen Farbumschlag und Verschwinden der Doppelbrechung beim Erhitzen bzw. Wiederkommen der Doppelbrechung beim Abkühlen des Präparats war bei dieser Beobachtungsmethode nicht festzustellen. Beide Effekte traten vollkommen gleichzeitig ein. Wir beobachteten dann an einer bestimmten, an die Lötstelle des eingeschmolzenen Thermoelements grenzenden Stelle des Präparats jeden Vorgang für sich und lasen den Thermostrom ab. Auch so ergab sich, dass Farbänderung und Doppelbrechungsänderung bei gleicher Temperatur erfolgen.

Als Temperatur des Umwandlungseffekts fanden wir bei diesen Versuchen etwa 146° C, wobei wir die Genauigkeit dieser Angabe auf etwa 1° schätzen.

Zwischen der Umwandlungstemperatur beim Erhitzen (T_c) und der beim Abkühlen (T_r) scheint dabei ein kleiner Unterschied zu bestehen. Die grösste beobachtete Differenz $T_c - T_r$ betrug 0·4°, und die Punkte T_c und T_r selbst schwankten um etwa 0·2°. Da jedoch bei jeder einmaligen Hinundherumwandlung $T_c > T_r$ gefunden wurde, möchten wir einen kleinen Unterschied als reell ansehen.

Die Zahl der hexagonalen Kristallindividuen wird bei jeder Rückumwandlung grösser; ihre Grösse nimmt entsprechend ab. Ausserdem entsteht, wie ja schon die röntgenographische Untersuchung zeigte, „kaltkubische“ Modifikation in sehr feinkristalliner Form. Diese Veränderung des Präparats wirkt sich auch auf die Umwandlung aus und zwar derart, dass T_c und T_r deutlich auseinanderrücken. Nach etwa 100maliger Hinundherumwandlung (das Präparat ist dann bereits so kleinkristallin, dass ohne Einbettungsmedium nur noch die Farbe beobachtet werden kann) beträgt der Unterschied $T_c - T_r$ im Mittel etwa 3°. Dabei bleibt T_r konstant, während T_c höhere Werte annimmt und um Beträge von bis zu 2° nach oben oder unten schwanken kann.

Genau das gleiche Verhalten wie diese erschmolzenen Präparate zeigten die hexagonalen AgJ-Kristalle, die wir aus einer

Lösung in wässeriger Jodwasserstoffsäure züchteten. Wir erhielten dabei dünne sechseckige Blättchen von einigen Millimetern Kantenlänge. Auch bei diesen erfolgen Doppelbrechungs- und Farbeffekt gleichzeitig, und der Unterschied $T_c - T_r$ beträgt im Anfang nie mehr als 0·4°. Nach 100 maliger Umwandlung wurde auch hier $T_c - T_r$ im Mittel zu 3° beobachtet, wobei T_r nur um etwa 0·2° schwankte wie zu Anfang, während für T_c beträchtliche Schwankungen möglich sind.

Die rein kubischen Präparate, die durch Pulverisieren hexagonaler Kristalle erhalten wurden, verhielten sich ganz ähnlich wie die eben beschriebenen vielfach umgewandelten. T_r lag bei etwa 146°, T_c im Mittel um 3° höher, die Schwankung von T_r betrug etwa 0·2°, und T_c schwankte um Beträge von etwa 1° nach oben und unten.

Alle gefällten Präparate — sowohl rein hexagonale wie mehr oder weniger rein kubische Gemische — verhielten sich unter dem Mikroskop völlig gleich. Die Differenz $T_c - T_r$ wuchs bei diesen auf durchschnittlich 12·7° an. Im Gegensatz zu den eben besprochenen, nicht durch Fällung gewonnenen kleinkristallinen Präparaten waren hier die Schwankungen auch für T_c wieder sehr klein. T_c schwankte ebenso wie T_r um nicht mehr als 0·2° nach oben oder unten, genau wie bei den grosskristallinen Präparaten. Auch hier lag T_r bei 146°.

Sämtliche Versuche, die mit Beobachtung des Farbeffekts allein ausgeführt werden konnten, wurden ausser auf Ofen Nr. 1 auch auf Ofen Nr. 2 ausgeführt. Die Resultate blieben die gleichen. Insbesondere bestätigte eine gleichzeitige Beobachtung von hexagonalen Einkristallen, hexagonal gefälltem und möglichst kubisch gefälltem AgJ auf der gleichmässig warmen Fläche dieses Ofens mit grosser Sicherheit, dass T_r für alle Präparate übereinstimmt, sowie, dass alle gefällten Präparate auf- und abwärts bei völlig gleicher Temperatur umwandeln.

Schliesslich führten wir alle Versuche auch noch mit beträchtlich geänderten, insbesondere auch langsameren Heiz- und Abkühlgeschwindigkeiten aus; die Ergebnisse blieben völlig dieselben: ein Einfluss der Temperaturänderungsgeschwindigkeit war in keinem Falle festzustellen.

Es gelang uns also nicht, den theoretisch notwendigen Unterschied in T_r zwischen kubischen und hexagonalen Präparaten zu finden. Wir beobachteten immer völlige Gleichzeitigkeit der Umwandlungen. Auch T_c wurde für alle gefällten Präparate absolut gleich beobachtet. Unsere Beobachtungsgenauigkeit dürfte für diese Vergleichsunter-

suchungen etwa 0·1° betragen haben. Innerhalb dieser Genauigkeitsgrenze vollziehen sich also die Umwandlungen „kaltkubisch“ → „heisskubisch“ und hexagonal → „heisskubisch“ bei der gleichen Temperatur.

In der Tabelle 2 sind einige der geschilderten Beobachtungsreihen zusammengestellt. Die Werte für T_r und T_c sind an der Skala des Galvanometers abgelesen und gehören paarweise zusammen. Die beobachteten Stellen des Präparats waren nicht in allen Fällen gleich weit von der Lötstelle entfernt, so dass im Falle der Tabelle nur die Differenzen $T_c - T_r$ auswertbare Beobachtungen darstellen.

Tabelle 2. Differenzen $T_c - T_r$ bei der „146°-Umwandlung“ verschiedener Jodsilberpräparate.

Präparat	Hexagonal gross-kristallin aus *HJ*			Hexagonal aus *HJ* 100mal umgewandelt			Kubisch (durch Pulvern)			Hexagonal gefällt			Möglichst kubisch gefällt		
	T_r	T_c	$T_c - T_r$	T_r	T_c	$T_c - T_r$	T_r	T_c	$T_c - T_r$	T_r	T_c	$T_c - T_r$	T_r	T_c	$T_c - T_r$
T_r, T_c und $T_c - T_r$ in Millimeter der Skala	6	8	2	5	33	28	5	20	15	0	70	70	0	68	68
	5	6	1	5	15	10	5	17	12	1	69	68	2	70	68
	5	8	3	5	10	5	4	27	23	2	71	69	1	71	70
	6	8	2	5	32	27	6	21	15	1	69	68	0	69	69
	5	7	2	4	11	7	7	25	18	1	69	68	2	68	66
	6	9	2	6	21	15	4	19	15	0	70	70	1	70	69
Mittelwert $T_c - T_r$ in Grad C			0·4			2·8			3·0			12·7			12·6

Theoretische Folgerungen.

Von den beiden durch unsere Pulveraufnahmen nunmehr mit Sicherheit bestätigten „kalten“ Modifikationen des Silberjodids kristallisiert die eine im Gittertypus der Zinkblende, die andere im Gittertypus des Wurtzits. Das Zinkblendegitter ist ein typisches Ionengitter; es ist nicht möglich, irgend zwei Atome zum Molekül zusammenzufassen, da jedes Atom der einen Art in gleicher Weise von vier kristallographisch gleichwertigen Atomen der anderen Art umgeben ist, die an den Ecken eines regulären Tetraeders sitzen. Auch im Wurtzitgittertypus sitzen die Atome der einen Art in von Atomen der anderen Art gebildeten „Tetraedern“, die jedoch nicht regulär, sondern trigonal ein wenig deformiert sind. Hier kann man sich also immer zwei auf den trigonalen Achsen aufeinanderfolgende Atome

zum Molekül zusammengefasst denken. Eine Bestätigung dafür, dass die angestellte Überlegung nicht nur eine rein geometrische Spekulation darstellt, scheint unsere Beobachtung zu liefern, dass das Jodsilber aus Lösungen, in denen es durch Komplexbildung vorgebildet ist (AgJ-Lösungen mit überschüssigem HJ, KJ oder Mercurinitrat), immer in der hexagonalen Form (Wurtzitgittertypus) auskristallisiert. Dagegen scheint sich das kubische Ionengitter (Zinkblendetypus) immer dann zu bilden, wenn einfach Ag- und J-Ion zusammentreten, wie es bei der Fällung mit überschüssigem $AgNO_3$ geschieht.

Ableitung des Zustandsdiagramms. Die drei Phasen AgJ-Dampf, kubische (Zinkblende-) und hexagonale (Wurtzit-) Modifikation können nach der Phasenregel nur bei einer bestimmten Temperatur miteinander im Gleichgewicht, also vollkommen beständig sein. Die Umwandlung einer der beiden festen Phasen in die andere vollzieht sich jedoch sehr langsam, so dass beide wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nebeneinander durchaus haltbar sind. An Gemischen, wie man sie bisher fast ausschliesslich in der Hand hatte, wurde nie eine Veränderung bemerkt. Bei höheren Temperaturen treten jedoch Veränderungen ein, aus denen wenigstens die Reihenfolge der Existenzgebiete der einzelnen Modifikationen erschlossen werden kann. So zeigten unsere Temperversuche (vgl. S. 252), dass oberhalb 135° das kubische Silberjodid instabil wird und im Lauf von einigen Wochen in hexagonales übergeht. Knapp unter 146° vollzieht sich diese Umwandlung schon im Zeitraum von einigen Stunden. Daraus folgt, dass sich dem Existenzgebiet des „heissen“ kubischen Silberjodids bei 146° nach unten (tieferen Temperaturen) das des hexagonalen Jodids anschliesst. Bei gewöhnlicher Temperatur bis hinauf zu etwa 135° ist dann die kubische (Zinkblende-) Modifikation allein beständig.

In völliger Übereinstimmung damit steht die Beobachtung, dass hexagonales Jodsilber bei gewöhnlicher Temperatur durch Zerreiben in die kubische Modifikation umgewandelt wird. Das Reiben erfüllt dabei die gleiche Funktion wie das Rühren in einer unterkühlten Schmelze. Man sieht, dass sich hier eine Möglichkeit ergibt, die Temperatur des anfangs genannten Tripelpunktes (AgJ-Dampf, kubische [Zinkblende-] und hexagonale Modifikation) mit grösserer Genauigkeit zu bestimmen, indem man das Zerreiben bei verschiedenen Temperaturen vornimmt und die Maximaltemperatur ermittelt, bei der sich die Umwandlung hexagonal → kubisch noch vollzieht. Entsprechende Versuche sind zur Zeit noch im Gange.

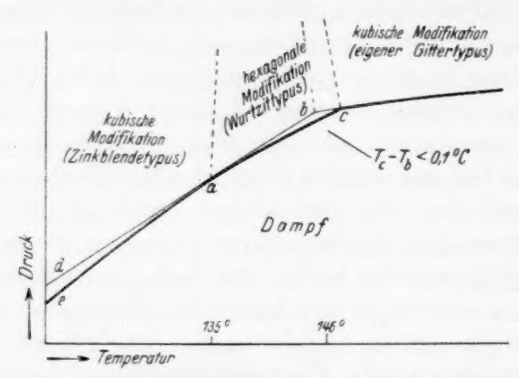
Die Versuche zur Jodierung von Silber durch Jodgas lassen ebenfalls erkennen, dass das hexagonale Existenzgebiet zwischen dem „kalten“ und dem „heissen“ kubischen liegt: hexagonale Modifikation wurde nur in Präparaten gefunden, die bei Temperaturen um 140° herum jodiert waren. Die Tatsache, dass bei Jodierungen über 146° immer röntgenographisch rein kubische Präparate des Zinkblendetypus erhalten wurden, bedarf noch einer besonderen, weiter unten zu gebenden Erklärung (vgl. S. 264).

Wir haben bisher immer von nur einer „heissen“ Modifikation des *AgJ* gesprochen, in Übereinstimmung mit den bisherigen Literaturangaben. Die auffällige, oben als „Gedächtnis“ bezeichnete Tatsache, dass hexagonales Jodsilber nach Erhitzung über 146° und Wiederabkühlung wieder hexagonal, und dass „kaltes“ kubisches Jodsilber nach der gleichen Behandlung wieder kubisch ist, könnte zu dem Schluss veranlassen, dass die beiden verschiedenen Ausgangspräparate über 146° gar nicht in die gleiche Modifikation umgewandelt waren, sondern dass zwei verschiedene heisse Modifikationen existieren, von denen sich die eine aus der kubischen, die andere aus der hexagonalen Ausgangsform bildet. Die beiden heissen Modifikationen könnten (wie ja auch die beiden kalten Modifikationen) sehr ähnliche Röntgendiagramme liefern, so dass sie von den früheren Beobachtern nicht unterschieden wurden. Wir haben diese Frage durch sorgfältigen Vergleich der Röntgendiagramme heisser Präparate verschiedener Ausgangsmodifikationen eingehend geprüft. Es ergab sich, dass alle Diagramme sowohl in der Lage der Linien wie in der Intensitätsverteilung nicht nur sehr ähnlich, sondern vollkommen identisch waren. Damit erscheint die angedeutete Möglichkeit der Existenz zweier heisser Modifikationen ausgeschlossen; es gibt nur eine heisse Modifikation des Jodsilbers. Für das Gedächtnis derselben ist eine andere Erklärung zu geben (vgl. S. 265ff.).

Nach diesen Überlegungen ergibt sich nun für das Zustandsdiagramm des Jodsilbers das in Textfig. 2 dargestellte schematische Bild. Bis zum Punkt a (etwa 135°) ist die kubische (Zinkblende-) Modifikation mit dem Dampf im Gleichgewicht. Unter dieser Grenztemperatur entsteht beim Jodieren kubisches Silberjodid, das beim Tempern unverändert bleibt. Hexagonales Jodsilber ist hier instabil (sein Dampfdruck ändert sich längs Kurve $d-a$). Die Umwandlung in die beständige kubische Modifikation vollzieht sich jedoch nicht spontan, sondern bedarf zu ihrer Auslösung eines äusseren Anlasses,

wie ihn z. B. das Zerreiben darstellt. Ohne solchen äusseren Anlass ist hexagonales Jodsilber auch bei Temperaturen unter 135° praktisch unbegrenzt haltbar, wie ja auch das natürliche Vorkommen als Jodyrit beweist.

Im Temperaturbereich von *a* bis *c* ist die hexagonale Modifikation allein beständig. Sie entsteht durch Jodierung von Silber bei diesen Temperaturen. Dass wir sie bei unseren Versuchen nicht rein erhielten, dürfte in den bei der Beschreibung der Versuche erwähnten Unsicherheiten in der Bestimmung und genauen Einhaltung der Jodierungstemperatur begründet sein. In diesem Temperaturbereich wandelt



Textfig. 2. Zustandsdiagramm des *AgJ* (schematisch).

sich kubisches Jodsilber durch Tempern in hexagonales um. Die Umwandlung vollzieht sich spontan ohne äussere Einwirkung, geht aber sehr langsam vor sich. Knapp über 135° sind mehrere Wochen, knapp unter 146° immer noch mehrere Stunden erforderlich, bis eine deutliche Veränderung bemerkt wird. Wartet man die Umwandlung nicht ab, so ändert sich der Dampfdruck der instabilen kubischen Modifikation längs Kurve *a—b*.

Im Punkt *b* für die kubische Modifikation, im Punkt *c* für die hexagonale Modifikation erfolgt die seit langem bekannte Umwandlung in die „heisse" kubische Modifikation. Die Punkte *c* und *b* liegen bei etwa 146° und unterscheiden sich nach unseren mikroskopischen Beobachtungen sicherlich um weniger als 0·1° C[1]). Theoretisch ist

[1]) In der Zeichnung ist der Deutlichkeit halber der Unterschied viel zu gross dargestellt. Tatsächlich fallen die beiden Kurven *e—a—b* und *d—a—c* nahezu zusammen, woraus sich auch die Beständigkeit der eigentlich instabilen Phasen erklärt. Die TAMMANNsche Modifikation I ist, weil in diesem Zusammenhang be-

natürlich ein Temperaturunterschied der beiden Punkte notwendig, da sonst ja ein nach der Phasenregel verbotener Quadrupelpunkt vorliegen würde. Praktisch ist aber hier tatsächlich ein Quadrupelpunkt vorhanden, da ein Umwandlungspunkt wegen der unvermeidlichen Unterkühlungen und Überhitzungen eben kein mathematischer Punkt, sondern ein Bereich von endlichen Abmessungen ist, innerhalb dessen die Umwandlung erfolgt. Das bedeutet natürlich keinen Widerspruch gegen die Thermodynamik, die eine Lehre von den Gleichgewichtszuständen ist und über die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts nichts aussagt.

Spontane Keimbildung und Wachstumsgeschwindigkeit. Die Kenntnis der Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts, d. h. die Kenntnis der Keimbildung und der Wachstumsgeschwindigkeit für die einzelnen Modifikationen, ist neben der Kenntnis des thermodynamischen Diagramms der Gleichgewichtszustände nicht zu entbehren, wenn man vorhersagen will, wie sich ein gegebenes Präparat bei einer bestimmten Wärmebehandlung verhalten wird. In unserem Falle hier liegen drei Modifikationen vor, von denen jede aus jeder anderen bei geeigneter Behandlung sich bilden kann, so dass insgesamt sechs verschiedene Fälle der Umwandlung zu betrachten sind, zu denen noch die Bildung der „heissen" Modifikation aus der Schmelze kommt. In der Tabelle 3 haben wir zusammengestellt, welche Wachstumsgeschwindigkeiten und Keimhäufigkeiten sich für diese sieben Fälle aus unseren Beobachtungen erschliessen lassen. Tatsächlich gelingt es unter Annahme der in Tabelle 3 verzeichneten Keimzahlen und Wachstumsgeschwindigkeiten zusammen mit dem in Textfig. 2 wiedergegebenen Zustandsdiagramm, alle unsere, zunächst scheinbar verworrenen, ja einander widersprechenden Beobachtungen einheitlich zu erklären und zu einem klaren Bild von dem Verhalten der allotropen Modifikationen des Jodsilbers zusammenzufassen.

Die Umwandlungen kubisch (Zinkblendetypus) $\rightleftarrows$ hexagonal. Ohne weiteres klar liegen die Verhältnisse bei der Umwandlung der beiden „kalten" Modifikationen ineinander, deren Beschreibung oben schon vorweggenommen wurde. Die Umwandlung kubisch

langlos, nicht mit dargestellt. Die der Deutlichkeit wegen eingezeichneten Grenzkurven der einzelnen Existenzgebiete bei höherem Druck sollen nur einen möglichen Verlauf bezeichnen. Aus unseren Untersuchungen ist ihr tatsächlicher Verlauf nicht abzuleiten.

Tabelle 3. Wachstumsgeschwindigkeit und spontane Keimbildung der Jodsilbermodifikationen.

Neu entstehende Modifikation	Entstehend aus Modifikation	Temperatur in Grad	Keimzahl	Wachstumsgeschwindigkeit
kubisch (Zinkblendetypus)	hexagonal	< 135	unendlich klein	unbestimmt, jedoch nicht unendlich klein
	kubisch „heiss"	~ 146	sehr gross	klein
hexagonal (Wurtzittypus)	kubisch (Zinkblendetypus)	135—146	sehr klein	unbestimmt, jedoch nicht unendlich klein
	kubisch „heiss"	~ 146	klein	sehr gross
kubisch „heiss" (eigener Gittertypus)	kubisch (Zinkblendetypus)	146—158	sehr klein	sehr gross
		> 159	sehr gross	sehr gross
	hexagonal	146–158	sehr klein	sehr gross
		> 159	sehr gross	sehr gross
	Schmelze	~ 552	sehr klein	sehr gross

(Zinkblendetypus) $\rightarrow$ hexagonal tritt von selbst in Laboratoriumszeiträumen überhaupt nicht ein; die Zahl der spontan gebildeten Keime der kubischen Modifikation ist also unendlich klein. Über die Wachstumsgeschwindigkeit eines Keimes können wir nur aussagen, dass sie jedenfalls einen endlichen Wert hat, da, wenn einmal der Prozess der Umwandlung eingeleitet ist (durch Reiben), sofort die ganze Substanz davon ergriffen wird.

Ganz gleichartige Schlüsse ziehen wir aus dem Verlauf der Umwandlung in entgegengesetzter Richtung: kubisch $\rightarrow$ hexagonal. Nur ist die Keimzahl der hexagonalen Modifikation zwar ebenfalls sehr klein, jedoch nicht unendlich klein; denn die Umwandlung vollzieht sich spontan in Zeiträumen, die auch der Beobachtung im Laboratorium zugänglich sind. Mit steigender Temperatur nimmt die Keimhäufigkeit langsam zu: die Umwandlung vollzieht sich an der oberen Grenze des Existenzgebiets schneller als an der unteren Grenze.

Die Umwandlungen kubisch (Zinkblendetypus) $\rightleftarrows$ kubisch „heiss" und hexagonal $\rightleftarrows$ kubisch „heiss". Aus geschmolzenem Silberjodid kristallisiert beim Abkühlen die „heisse" kubische Modifikation in wenigen grossen Kristallen aus. Es muss sogar gelingen, die ganze Schmelze als Einkristall erstarren zu lassen. Für unsere Tabelle 3 folgt daraus also sehr kleine Keimzahl und relativ

grosse Wachstumsgeschwindigkeit der „heissen“ kubischen Modifikation bei ihrer Bildung aus der Schmelze. Bei weiterer Abkühlung der erhaltenen grossen Kristalle kommen wir am Punkt *c* des Zustandsdiagramms bei einer Temperatur von etwa 146° in das Existenzgebiet der hexagonalen Modifikation. Die Umwandlung verläuft prompt im Bruchteil einer Sekunde durch die ganze Substanz, und es resultieren einige wenige grosse hexagonale Kristalle (vgl. Röntgendiagramm Typus 5a und Mikroskopische Beobachtungen S. 255). Wir schliessen aus diesem experimentellen Befund auf eine relativ kleine Zahl spontan gebildeter hexagonaler Keime, die jedoch mit sehr beträchtlicher Geschwindigkeit auswachsen. Bei der vollständigen Abkühlung des Präparats auf Raumtemperatur tritt keine weitere Veränderung ein.

Erwärmen wir nunmehr dieses Präparat (oder einen auf anderem Wege erhaltenen grossen hexagonalen Kristall), so erfolgt am Punkt *c* — vielleicht bei ein wenig höherer Temperatur als beim Abkühlen — prompt und rasch verlaufend die Umwandlung in die „heisse“ kubische Modifikation, wobei sich ebenfalls nur wenige grosse Kristalle bilden; für die „heisse“ Modifikation gilt demnach bei Bildung aus hexagonaler Modifikation: sehr kleine Keimzahl, sehr grosse Wachstumsgeschwindigkeit.

Wenn wir jetzt in Fortsetzung des Versuchs das gleiche Präparat mehrfach über *c* hin und her umwandeln, so tritt (vgl. Röntgendiagramm Typus 5b) in dem abgekühlten Präparat mehr und mehr auch kubische Substanz des Zinkblendetypus auf. Ausserdem rücken die Temperaturen T_c (Umwandlung beim Erwärmen) und T_r (Umwandlung beim Abkühlen) nunmehr deutlich auseinander, und zwar steigt unter beträchtlichen Schwankungen T_c, während T_r konstant bleibt. Die Deutung dieser zunächst befremdenden Erscheinung ist mit Rücksicht auf die eben abgeleiteten Keimzahlen und Wachstumsgeschwindigkeiten leicht zu geben. Durch das ständig wiederholte Durchschreiten der Umwandlungstemperatur wird die Substanz allmählich immer mehr kleinkristallin; wenn sich auch jedesmal nur wenig Keime bilden, so können dieselben jedoch über die einmal bestehenden Korngrenzen offenbar nicht hinauswachsen. Die Zahl der Korngrenzen und somit die der Kristallite muss demnach beständig zunehmen. Wenn eine bestimmte Kleinkörnigkeit erreicht ist, wird nun die Zahl der spontan gebildeten hexagonalen Keime nicht mehr ausreichen, um beim Durchschreiten des Punktes *c* nach unten die ganze Substanz sofort in die hexagonale Form zu überführen. In einer

Anzahl der „heissen" kubischen Kristallite werden sich während der Durchlaufung des kleinen Temperaturintervalls *c—b* keine hexagonalen Keime bilden, so dass diese Kristallite bei weiterer Abkühlung der Dampfdruckkurve *c—b* folgend, beim Durchschreiten des Punktes *b* in die kubische (Zinkblende-) Modifikation übergehen. Diese Modifikation scheidet sich dabei, wie wir aus dem Röntgendiagramm Typus 5b wissen, äusserst feinkristallin aus. Demnach gilt zur weiteren Vervollständigung unserer Tabelle 3 für die Umwandlung kubisch „heiss" → kubisch „Zinkblendetypus": sehr grosse Keimzahl, geringe Wachstumsgeschwindigkeit.

Das Auftreten kubischer (Zinkblendetypus-) Bestandteile nach vielfachem Hinundherumwandeln ist damit bereits erklärt. Bei der sehr grossen Keimzahl der kubischen (Zinkblende-) Modifikation ist auch ohne weiteres verständlich, dass eine Unterkühlung „heisser" kubischer Modifikation unter den Punkt *b* unter keinen Umständen eintreten kann: die Umwandlungstemperatur T_r ist damit also bis auf den unmessbaren Temperaturunterschied der Punkte *c* und *b* des Zustandsdiagramms konstant. Dieser Schluss gilt in völliger Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen für jedes Jodsilberpräparat vollkommen unabhängig von seiner Beschaffenheit und Vorgeschichte.

Genau der entgegengesetzte Schluss ist natürlich aus der geringen Keimzahl der „heissen" Modifikation für die Temperatur T_c zu ziehen; die tatsächlich beobachteten Überschreitungen der Punkte *c* und *b* nach oben, ohne dass Umwandlung eintritt, sind daraus durchaus verständlich. Bei der kleinen Keimhäufigkeit im Punkt *c* ist auch die Wahrscheinlichkeit klein, dass sich sofort beim Durchschreiten von *c* in dem gerade ins Auge gefassten Körnchen ein Keim bildet, der das Körnchen zur Umwandlung bringt. Natürlich kann die Umwandlung zufällig auch sofort eintreten. Mit Sicherheit vollzieht sie sich jedoch in der ganzen Substanz erst dann, wenn infolge der Überhitzung die spontane Keimbildung lebhafter geworden ist. Wir beobachten also bei dieser Umwandlung zufällig bald etwas höhere, bald etwas tiefere Temperaturen T_c, und im Mittel einen deutlichen Unterschied $T_c - T_r$.

Wir verstehen jetzt auch, warum beim Jodieren von Silber über 146° das Endprodukt nur aus kubischer (Zinkblende-) Modifikation besteht. Bei der Jodierung bildet sich zunächst „heisse" kubische Modifikation, und zwar, wie bei so einem Prozess zu erwarten, in äusserst feinkristalliner Form. Bei dieser extremen Feinkörnigkeit wird durch die wenigen hexagonalen Keime, die sich beim Durch-

laufen des Intervalls $c-b$ bilden, praktisch gar nichts in hexagonale Modifikation umgewandelt, und am Punkt b ergreift dann infolge ihrer grossen Keimzahl die kubische (Zinkblende-) Modifikation von der gesamten Substanz Besitz.

Zu diskutieren bleiben jetzt noch die Erscheinungen, die wir bei der Umwandlung von verschiedenartig (hexagonal und möglichst kubisch) gefällten und von pulverisierten (also rein kubischen) Präparaten beobachten konnten. Es sind das die grosse konstante Differenz von 12·7° zwischen T_c und T_r bei allen gefällten Präparaten, gleichgültig, ob kubisch oder hexagonal, die kleinere schwankende Differenz bei gepulverten Proben und schliesslich das schon mehrfach erwähnte „Gedächtnis" der „heissen" Modifikation für die Ausgangsform, aus der sie entstanden war.

Das „Gedächtnis" erklärt sich leicht durch die Annahme, dass die Umwandlung in die neue Modifikation nicht restlos vor sich geht, sondern dass kleinste Gitterbereiche, aus nur wenigen Elementarkörpern bestehend, erhalten bleiben, die dann bei der Rückkehr in das Existenzgebiet der Ausgangsmodifikation als Keime wirken und die Bildung anderer, ebenfalls möglicher Modifikationen unter sonst günstigen Umständen vollständig unterdrücken. Dass solche Kristallkeime auch weit ausserhalb ihres eigentlichen Existenzgebiets sehr wohl bestehen können, ist für die Kristallisation unterkühlter Schmelzen zuerst von Schaum und Schönbeck[1]), später sehr ausführlich von Othmer[2]) gezeigt worden. Der eine von uns[3]) konnte in einer Untersuchung über Keim- und Kristallwachstum in unterkühlten Schmelzen ebenfalls zwingend nachweisen, dass bei Überschmelztemperaturen in der Schmelze während längerer Zeit Gitterkomplexe erhalten bleiben, die später die spontane Keimbildung massgebend beeinflussen. Für die Umwandlung in die flüssige Phase ist unsere Annahme also durch zahlreiche einwandfreie Beobachtungen gut belegt; gegen ihre Übertragung auf Umwandlungen im festen Zustand dürfte wohl kaum etwas einzuwenden sein. Wenn für das Gedächtnis selbst vielleicht auch noch an andere Erklärungen hätte

---

[1]) K. Schaum und Fr. Schönbeck, Unterkühlung und Kristallisation von Schmelzflüssen polymorpher Stoffe (Ann. Physik 8, 652. 1902). [2]) P. Othmer, Studien über das spontane Kristallisationsvermögen (Z. anorg. Ch. **91**, 209. 1915). [3]) H. Möller, Die Gesetze des Keim- und Kristallwachstums mit besonderer Berücksichtigung der Keimauslese und des orientierten Kristallwachstums (Diss., S. 29ff. Greifswald 1924).

gedacht werden können (vgl. z. B. S. 260), so sind doch unsere Beobachtungen über die Zerstörung des Gedächtnisses durch hinreichend lange Überhitzung kaum anders zu deuten und bilden somit die beste Stütze für unsere Annahme. Dass bei kubischer (Zinkblende-) Modifikation als Ausgangspräparat die Zerstörung des Gedächtnisses nicht gelingt, ist nur scheinbar und beruht auf der Kleinkörnigkeit der verfügbaren Präparate dieser Modifikation. Wir wissen ja schon aus den Jodierungsversuchen über 146°, dass in kleinkörnigen Präparaten die hexagonale Modifikation sich keine Geltung verschaffen kann, vorausgesetzt, dass nicht wie bei hexagonalem Ausgangspräparat hexagonale Keime in grosser Zahl vorgebildet sind.

Sehr interessant müsste es vom Gesichtspunkt des Gedächtnisses aus sein, das Verhalten eines grossen Kristalls der kubischen (Zinkblende-) Modifikation bei der Hinundherumwandlung zu verfolgen, so wie es bei hexagonalen Kristallen möglich ist. Nach unseren Überlegungen müssten aus dem kalten kubischen Kristall bei der ersten Umwandlung grosse „heisskubische" Kristalle entstehen, die dann weiterhin sich fast genau wie aus hexagonalem Einkristall entstandene verhalten müssten, bei der Rückumwandlung also grösstenteils in hexagonale Grosskristalle übergehen müssten. Nur wird in noch höherem Grade daneben auch kleinkristalline „kaltkubische" Modifikation auftreten, weil deren Keimzahl bei „kaltkubischem" Ausgangskristall noch grösser sein muss, als wenn man von einem hexagonalen Einkristall ausgeht. Leider scheitert diese schöne Prüfungsmöglichkeit unserer Vorstellungen an der bisherigen Unmöglichkeit, einen grossen kubischen Kristall der Zinkblendemodifikation darzustellen.

Für die Deutung der Verzögerungserscheinungen, die bei der Umwandlung gefällter und pulverisierter Präparate auftreten, sind die gleichen Gesichtspunkte massgebend, die wir oben auf zunächst einkristalline Präparate angewendet haben. Wenn wir für die Bildung „heisskubischer" aus „kaltkubischer", ebenso wie für die Bildung aus der hexagonalen Modifikation sehr kleine Keimzahlen bei sehr grossen Wachstumsgeschwindigkeiten annehmen, so ist das Auftreten von Verzögerungen in den sehr kleinkörnigen Präparaten ohne weiteres klar. Bei gepulverten Präparaten erreicht $T_c - T_r$ nicht den hohen Wert wie bei gefällten; sie verhalten sich vielmehr ganz wie die lediglich durch Umwandlung kleinkörnig gewordenen Präparate. Wir entnehmen daraus, dass in diesen Präparaten, die entweder durch mechanische Einwirkung oder durch Umwandlung aus einem homo-

genen Stück entstanden sind, gelegentlich noch ein Hinübergreifen der Keimwirkungen von Kristall zu Kristall möglich ist. Dagegen sind in gefällten Präparaten die einzelnen Kristallite durch Zwischenräume und Adsorptionsschichten so vollständig voneinander getrennt, dass jede Impfung eines Kristalls vom Nachbarkristall aus verhindert ist. Damit ist klar, dass $T_c - T_r$ hier einen so grossen Betrag erreichen kann. Dass die Differenz so sehr genau konstant gleich 12·7° ist, kann wohl nur in einer besonderen Form der Keimzahlkurve begründet sein; die spontane Keimbildung muss bei $\sim$ 159° plötzlich zu sehr grossen Beträgen ansteigen. So wenig diese Annahme sonst gesichert ist, so ist doch eine andere Erklärung für die Konstanz der Differenz wohl nicht denkbar.

Damit haben nun alle Beobachtungen, so befremdend sie zunächst zum Teil auch scheinen mochten, ihre einheitliche und zwanglose Erklärung gefunden. Wir glauben, dass die vorliegende Untersuchung ganz allgemein für die Betrachtung der Verzögerungserscheinungen bei der allotropen Umwandlung fester Körper von Wert sein kann. Von massgebender Bedeutung wird unseres Erachtens bei der Umwandlung immer sein, wie gross Keimzahlen und Wachstumsgeschwindigkeiten der benachbarten Modifikationen sind, welche Teilchengrösse vorliegt und wie die einzelnen Teilchen voneinander geschieden sind, ob sie in mehr oder weniger innigem Zusammenhang stehen oder z. B. durch Adsorptionsschichten vollständig voneinander getrennt sind. Wir beabsichtigen, der Abhängigkeit der Differenz $T_c - T_r$ von der Teilchengrösse und von der Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen noch weiter nachzugehen. Beobachtungen über die Teilchengrösse im „heisskubischen" *AgJ* nach verschiedener Vorbehandlung sind im Gange.

Zusammenfassung.

1. Durch Röntgenaufnahmen (Debye-Scherrer-Methode) wurde der Befund von Wilsey bestätigt, dass Jodsilber unterhalb 146° in zwei Modifikationen existiert, von denen die eine kubisch im Zinkblendegittertypus, die andere hexagonal im Wurtzitgittertypus kristallisiert.

2. Es wurde untersucht, in welcher Form das Jodsilber bei verschiedenen Darstellungsmethoden (verschiedenartige Fällung, Kristallisation aus Lösungen und aus der Schmelze, Sublimation, Jodierung von Silber durch Joddampf, verschiedene Wärmebehandlung)

auftritt. Methoden zur Reindarstellung der beiden „kalten" Modifikationen wurden erstmalig angegeben.

3. Durch mikroskopische Beobachtungen und röntgenographische Untersuchungen wurden die Umwandlungen „kalt" kubisch ⇄ hexagonal, „kalt" kubisch ⇄ „heiss" kubisch und hexagonal ⇄ „heiss" kubisch an verschiedenartig gewonnenen und behandelten Präparaten studiert. Aus den Beobachtungsergebnissen wurde das Zustandsdiagramm des Jodsilbers abgeleitet. Als Reihenfolge der Existenzgebiete mit steigender Temperatur ergab sich: „kalte" kubische Modifikation, hexagonale Modifikation, „heisse" kubische Modifikation.

4. Die Temperaturen der Umwandlungen „kalt" kubisch (metastabil) → „heiss" kubisch und hexagonal → „heiss" kubisch wurden innerhalb einer Beobachtungsgenauigkeit von 0·1° C als gleich ermittelt.

5. Aus einigen Beobachtungsergebnissen wurde eine Tabelle der spontanen Keimbildung und der Wachstumsgeschwindigkeit für die einzelnen Modifikationen abgeleitet; unter Berücksichtigung der Korngrösse und des Zusammenhanges der einzelnen Kristallite (mehr oder weniger innige Berührung oder vollständige Trennung durch Adsorptionsschichten) gelang es, eine zwanglose und einheitliche Erklärung für alle bei den einzelnen Umwandlungen beobachteten Erscheinungen, insbesondere auch für die bei manchen Präparaten bei der Umwandlung in die „heisse" Modifikation auftretenden Verzögerungen, zu geben.

6. Die „heisse" Modifikation besitzt bis zu einem gewissen Grad ein „Gedächtnis" für die Modifikation, aus der sie durch Erwärmen entstanden ist; sie kehrt beim Abkühlen im allgemeinen in die Ausgangsmodifikation zurück. Eine Erklärung für diese Erscheinung wurde darin gefunden, dass „Keime" der Ausgangsmodifikation auch im heissen Zustand erhalten bleiben.

Herrn Prof. G. Bredig sind wir für sein freundliches Interesse an der Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Durchführung der Arbeit durch Gewährung eines Forschungsstipendiums unterstützte, sei auch an dieser Stelle der herzlichste Dank ausgesprochen.

Der Firma Fuess, Berlin-Steglitz, danken wir für die liebenswürdige Überlassung von Hilfsapparaten.

Karlsruhe, Institut f. physikal. Chemie u. Elektrochemie
der Technischen Hochschule.

Zur Frage der Anwesenheit von Wasserstoffionen unter den wie üblich erhaltenen positiven Thermionen.

(3. Mitteilung über Hydrierungskatalyse) [1].

Von

Otto Schmidt.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 12. 30.)

Es wird gezeigt, dass sich unter den wie üblich erhaltenen positiven Thermionen keine Wasserstoffionen befinden. Die entgegenstehenden Angaben in der Literatur sind unrichtig. Es werden aus dieser Feststellung die Folgerungen für die Theorie der Hydrierungskatalyse gezogen.

An erhitzten Oberflächen werden bekanntlich Gas- und Dampfatome durch die Atom- und Bildkraftfelder ionisiert und verlassen unter bestimmten Bedingungen die Oberfläche in Form von Ionen. Da die katalytischen Prozesse, insbesondere die hydrierungskatalytischen Prozesse, durchweg bei höherer Temperatur stattfinden, sie fast stets exotherm sind und die Elementarprozesse zu Temperatursteigerungen an der Oberfläche führen, so sind hier auch häufig die Bedingungen für eine Ionisation von Gasen und Dämpfen gegeben. Für die Erkenntnis des Mechanismus der Wasserstoffkatalyse ist es deshalb von Interesse zu wissen, ob und unter welchen Bedingungen positive Wasserstoffionen emittiert werden; denn einige Autoren wie Brewer [2]), Bennewitz und Neumann [3]) machen die Annahme, dass die katalytische Reaktion eine Ionenreaktion im Gasraum sei, also zwischen den Ionen stattfände, die von der Oberfläche emittiert wurden.

Die positive thermische Emission ist von vielen Seiten untersucht worden, namentlich in den grundlegenden Arbeiten von Thomson [4]), Richardson [5]) und Davisson [6]); Kunsman hat darauf hingewiesen, dass eine Reihe von Kombinationen von Metallen mit Oxyden, die auch als Katalysatoren z. B. bei der Ammoniaksynthese Ver-

---

[1]) 1. Mitteilung: Z. physikal. Ch. **118**, 193. 1925. 2. Mitteilung: Z. physikal. Ch. **133**, 263. 1928. [2]) Brewer, J. physical Chem. **32**, 1006. 1928. [3]) Bennewitz und Neumann, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 273. 1930. [4]) Thomson, Cambr. Phil. Pr. **15**, 64. 1908. [5]) Richardson, Emission of electricity from hot bodies. 1921. [6]) Davisson, Phil. Mag. **23**, 144. 1912.

wendung finden, eine ergiebige Quelle positiver Thermionen darstellen[1]).

Vielfach wurde von diesen Forschern die Natur dieser Ionen durch Messungen im Massenspektrographen ermittelt, wobei RICHARDSON[2]) Alkaliionen, insbesondere K^+ und Na^+ fand, während gegen Ende des Versuchs ein Ion von der Grösse etwa 60, nach RICHARDSON Fe^+, beobachtet wurde[3]). KUNSMAN fand bei seinen Bestimmungen lediglich positive Ionen der Alkalien und alkalischen Erden[4]). GARRETT[5]) schloss aus seinen Versuchen an Natriumphosphat auf die Anwesenheit von positiven Wasserstoffionen, was DAVISSON[6]) nicht bestätigen konnte.

HÜTTEMANN[7]) prüfte die positive Emission von W, Pt und Ta in einem einfachen Massenspektrographen und fand neben W^+-, Pt^+-

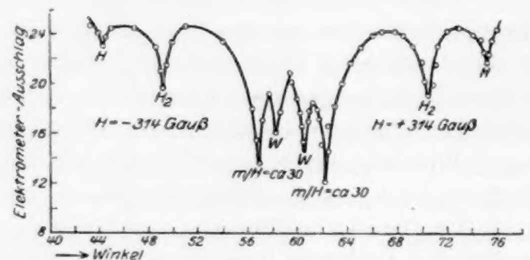


Fig. 1. Versuchsergebnisse der Ionenbestimmung von HÜTTEMANN an Wolfram. Spannung: 60 Volt.

und Ta^+-Ionen nicht nur wie RICHARDSON die Emission $M = 30$, die RICHARDSON auf Alkaliionen zurückführen konnte, sondern er lieferte ausserordentlich scharfe Kurven von H_2^+- und H^+-Ionen (Fig. 1).

Diese Angaben von HÜTTEMANN sind inzwischen in die Handbücher übergegangen[8]) und auch sonst öfters herangezogen worden[9]). Die Angabe über die thermische Emission von positiven Wasserstoffionen steht jedoch mit den Erfahrungen in Widerspruch, die LANGMUIR und KINGDON[10]) und KUNSMAN[11]) gemacht haben.

[1]) KUNSMAN, Science **62**, 269. 1925. [2]) RICHARDSON, Pr. Roy. Soc. (A) **89**, 507. 1914. Vgl. BARTON, HARNWELL und KUNSMAN, Physic. Rev. **27**, 739. 1926. [3]) RICHARDSON, Emission of electricity 219. 1921. [4]) KUNSMAN, Physic. Rev. **27**, 746. 1926. [5]) GARRETT, Phil. Mag. (6) **20**, 582. 1910. [6]) DAVISSON, loc. cit. [7]) HÜTTEMANN, Ann. Physik **52**, 816. 1917. [8]) Handb. d. Physik **14**, 79. 1927. [9]) Vgl. z. B. SCHMIDT, Z. physikal. Ch. **133**, 300. 1928. [10]) LANGMUIR und KINGDON, Pr. Roy. Soc. (A) **107**, 61. 1925. Physic. Rev. **27**, 578. 1926. [11]) KUNSMAN, Pr. Nat. Acad. Washington **12**, 659. 1926.

Kunsman zog aus seinen Beobachtungen die allgemeine Regel[1]), dass die Verdampfung eines Elements aus einer Oberfläche dann in ionisiertem Zustand vor sich geht, wenn die Austrittsarbeit eines Elektrons Φ aus der Fläche grösser ist als das Ionisationspotential P des betreffenden Elements, wobei Φ und P die Arbeiten pro Mol bedeuten.

Dieser Regel ordnen sich auch die Beobachtungen von Langmuir und Kingdon an W-Drähten in einer Cs-Atmosphäre gut ein. Diese fanden, dass ein W-Draht, der auf 1200° oder mehr in einem gesättigten Caesiumdampf erhitzt wird, alle Caesiumatome, die ihn treffen, in Ionen verwandelt, die als solche den Draht verlassen[2]). Nun ist das Ionisationspotential P von atomarem Cs mit 3·88 Volt in der Tat entsprechend obiger Regel um 0·65 Volt kleiner als die Austrittsarbeit Φ der reinen W-Oberfläche, die 4·53 Volt beträgt. Die Regel läuft also auf die Feststellung hinaus, dass die Reaktion

$$\overline{Me}^{+} + A = \overline{Me} + A^{+} + Q$$

praktisch nur dann von links nach rechts verläuft, wenn Q positiv ist, wobei $\overline{Me}^{+}$ ein elektronenaffines Stück der Metalloberfläche bedeutet. Mit dieser Regel ist also die Angabe Hüttemanns, dass von Drähten aus Pt, W und Ta H_2^+- und H^+-Ionen emittiert werden, nicht zu vereinbaren, denn die Austrittsarbeit für die Metalle Pt, W und Ta, die zwischen 4 und 5 bzw. 6 Volt[3]) liegt, ist viel kleiner als das Ionisationspotential von H_2 bzw. H, das bei 15·34 bzw. 13·53 Volt liegt[4]).

Nun lässt sich, wie zuerst Eggert[5]), Meg Nad Saha[6]) und endlich Langmuir und Kingdon[7]) zeigten, der Grad der thermischen Dissoziation eines Gases, die nach folgender Gleichung erfolgt:

$$A^{+} + \bar{e} = A + P, \tag{1}$$

aus dem Ionisationspotential P mit Hilfe des Nernstschen Wärmesatzes berechnen. Es ist:

$$\log K_p = -\frac{P}{4{\cdot}571\,T} + \Sigma\nu\, 2{\cdot}5 \log T + \Sigma\nu j. \tag{2}$$

---

[1]) Kunsman, Pr. Nat. Acad. Washington **12**, 659. 1926. [2]) Langmuir und Kingdon, Science **57**, 58. 1923. Physic. Rev. **21**, 380. 1923. [3]) Handb. d. Physik **24**, 68 bis 69. 1927. [4]) Sommerfeld, Atombau, 3. Aufl., S. 420. Birge, Pr. Nat. Acad. Washington **14**, 12 bis 19. 1928. [5]) Eggert, Physikal. Z. **20**, 570. 1919. [6]) Meg Nad Saha, Z. Physik **6**, 40. 1921. [7]) Langmuir und Kingdon, Pr. Roy. Soc. (A) **107**, 61 bis 79. 1925.

Hier ist $\Sigma\nu = 1$, $P_{\text{cal}} = V \cdot 23028$, $\Sigma\nu j = -6{\cdot}483$[1]). Hieraus ergibt sich, da $K_p = K_c \cdot RT$, $R = 0{\cdot}082$ Literatm. ist,

$$\log K_c = -\frac{P}{4{\cdot}571\,T} + \frac{3}{2}\log T - 6{\cdot}483 + 1{\cdot}086. \tag{3}$$

Geht man nun von der Anzahl der Grammoleküle pro Liter zur Anzahl der Atome pro Kubikzentimeter über, so dass

$$K_n = \frac{n_e \cdot n_p}{n_a} \tag{4}$$

ist, wo n_e, n_p, n_a die Zahl der Elektronen, positiven Ionen und Atome in Kubikzentimeter ist, so ist

$$\frac{K_c \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}}{10^3} = K_n, \quad K_c = \frac{K_n}{6{\cdot}06 \cdot 10^{20}}$$

$$\log K_n = -\frac{P}{4{\cdot}571\,T} + \frac{3}{2}\log T + 15{\cdot}385. \tag{5}$$

Um nun den Grad der thermischen Dissoziation $\frac{n_p}{n_a}$ zu ermitteln, ist es nach (4) noch nötig, n_e zu bestimmen. Gemäss der Richardsonschen Gleichung ist

$$I = A\,T^2 e^{-\frac{b}{T}}, \tag{6}$$

wobei $b = \frac{\Phi}{R}$ ist ($A = 60{\cdot}2$ Amp./cm², $b = 52600$ für W).

In einer Hülle mit Wänden aus dem betreffenden Metall ist nun die Elektronendichte bei T°

$$n_e = \left(\frac{2m}{e^2 kT}\right)^{1/2} \cdot I = 4{\cdot}034 \cdot 10^{13}\,\frac{I}{\sqrt{T}} \tag{7}$$

(n_e für W 1200° = 9·25); damit ist der Ionisierungsgrad $\frac{n_p}{n_a}$ aus (5) und (7) bestimmt. Langmuir und Kingdon fanden für *Cs* an einer *W*-Oberfläche bei 1200° abs. und $P = 0{\cdot}001$ Bar $= 10^{-9}$ Atm. als Wert des obigen Bruches 577 : 1, d. h. von den das *W* treffenden *Cs*-Atomen werden 99·8 % ionisiert. Dies stimmte mit ihrem experimentellen Befund überein[2]). Unter den gleichen Bedingungen würde das Verhältnis

$$\frac{H_2^+}{H_2} = 4{\cdot}3 \cdot 10^{-46}, \quad \frac{H^+}{H_2} = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-38}$$

sein, d. h. unter den gegebenen Bedingungen findet keine messbare Emission von H_2^+ oder H^+ statt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Metallen *Pt* und *Ta*.

---

[1]) $j_e = -1{\cdot}587 + 1{\cdot}5 \log M_{\text{Elektron}}$. [2]) Pr. Roy. Soc. **107**, 61 bis 79. 1925.

Aus Gleichung (4) und (5) folgt

$$\log \frac{n_p}{n_a} = -\frac{P}{4{\cdot}571\,T} + \frac{3}{2}\log T + 15{\cdot}385 - \log n_e. \quad (8)$$

Aus (8), (6) und (7) folgt

$$\log \frac{n_p}{n_a} = \frac{\Phi - P}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}779 - \log A.$$

Da die beiden letzten Glieder innerhalb der Fehlergrenzen nummerisch gleich sind, so ist

$$\frac{n_p}{n_a} = e^{\frac{\Phi - P}{RT}} \quad (9)$$

ein Resultat, zu dem BECKER[1]) auf anderem Wege ebenfalls gelangt ist. Man sieht, dass für $\Phi = P$ $n_p = n_e$ wird. Wenn jedoch das Ionisationspotential des Gases um 1 Volt grösser ist als die Austrittsarbeit Φ des Metalls, dann ist für $T = 800°$ abs. das Verhältnis $\frac{n_p}{n_a}$ bereits $5{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$, d. h. auf 10^8 Atome finden sich nur 53 positive Ionen. Die KUNSMANsche Regel erscheint demnach auch theoretisch begründet, wenn sie auch keine exakte Wiedergabe der Verhältnisse bildet.

Da mit dem Ergebnis der obigen Überlegungen die HÜTTEMANNschen Versuche durchaus nicht übereinstimmten, so mussten sie einer eingehenden Nacharbeit unterzogen werden.

Die Prüfung erfolgte einmal mit der von HÜTTEMANN angegebenen Apparatur und dann mit einem modifizierten Massenspektrographen nach SMYTH.

In keinem Falle konnten die HÜTTEMANNschen Beobachtungen bestätigt werden. Die HÜTTEMANNsche Apparatur[2]) ist durch beifolgende Zeichnung (Fig. 2) wiedergegeben: Ein durch eine Feder spannbarer Glühdraht befindet sich in der Achse zweier Messzylinder, deren jeder mit einem Schlitz versehen und von denen der innere drehbar ist. Eine Auffangplatte führt zum Elektrometer. Dieses Elektrometer wird bis zu einer bestimmten Höhe aufgeladen (Q_1). Ist diese erreicht, so wird umgeschaltet und nun die Spannung eines Kondensators gemessen, der während der ersten Messung mit dem inneren Zylinder verbunden war (Q_2). Das Verhältnis dieser beiden Elektrizitätsmengen $\frac{Q_2}{Q_1}$ erreicht ein Minimum, wenn ein Maximum der Ionen

[1]) BECKER, Trans. Am. electrochem. Soc. **55**, 169. 1929. [2]) HUETTEMANN, Ann. Physik **52**, 816. 1917. Handb. d. Physik **14**, 79. 1927.

die Auffangplatte trifft. In der Nullstellung, ohne magnetisches Feld, stehen Glühdraht und beide Schlitze in einer Ebene und ein Strahl positiver Ionen fällt auf den Auffänger. Wird nun ein Feld von der Stärke H erzeugt, so werden die Ionen, da Bewegungsrichtung und Feldrichtung senkrecht aufeinanderstehen, abgebogen, und der Zylinder Z_2 muss um einen bestimmten Winkel α gedreht werden, damit

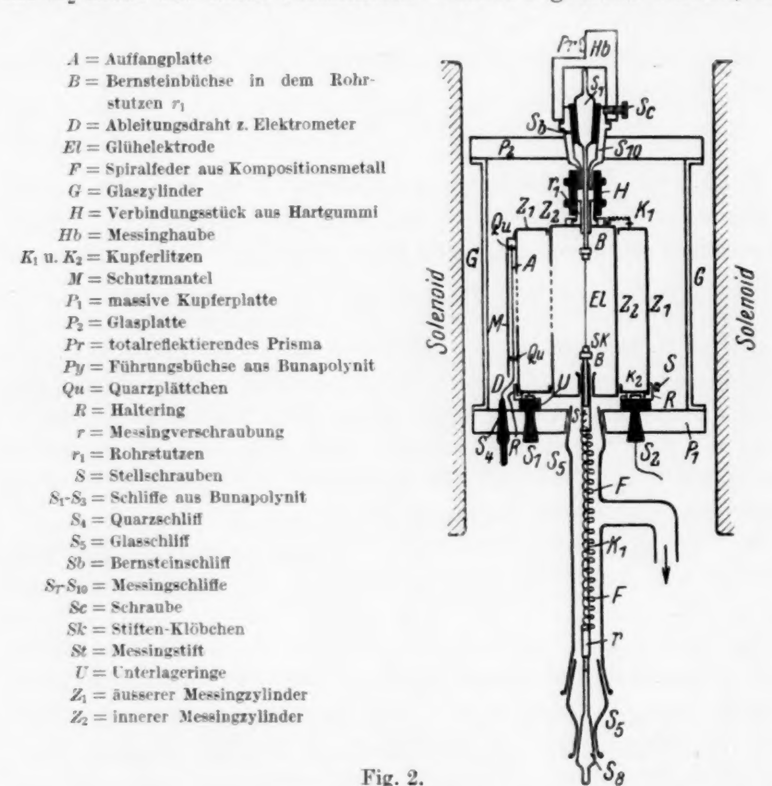


Fig. 2.

der Strahl die Platte wieder trifft. In bekannter Weise lässt sich aus Feldstärke, angelegtem Potential, Zylinderradien (R, r) und Drehwinkel die spezifische Ladung berechnen, für die HÜTTEMANNsche Anordnung zu

$$\frac{e}{m} = \frac{8V}{H^2} + \frac{\sin^2\alpha}{R^2 + r^2 - 2Rr\cos\alpha}. \tag{10}$$

Unter der Annahme, dass die emittierten Ionen einwertig sind, lässt sich die Masse m des Ladungsträgers und sein Atomgewicht $\frac{m}{m_H}$

bestimmen. Das in vorliegendem Falle benutzte Solenoid war ohne Eisen aufgebaut: Ein Zylinder, 35 cm hoch, Aussendurchmesser 38 cm, Innendurchmesser 15 cm, bestand aus sieben Gruppen nahtlos gezogener, mit Wasser gekühlter Kupferröhrchen zu je 55 Windungen; auch die Innenwand des Solenoidzylinders war durch Wasser gekühlt, so dass es möglich war, die Stromstärke bis 18 Amp. pro Quadratmillimeter Kupferquerschnitt ohne nennenswerte Erwärmung zu steigern. Die Feldstärke ergab sich nach der Formel

$$H = \frac{0{\cdot}2 \cdot \pi \cdot J \cdot N^{1)}}{d}, \quad d = \sqrt{r^2 + l^2}\,^{1)}.$$

$$H = 10{\cdot}953\,J.$$

Die Feldstärke konnte auf 4000 Gauss gebracht werden, sie war im Maximum etwa 13mal so gross, wie sie HÜTTEMANN erzielen konnte.

Es gelang bei Verringerung der Spaltbreite der HÜTTEMANNschen Apparatur auf 0·2 mm scharfe Minima für K und Na zu erhalten, die HÜTTEMANN nicht trennen konnte und als Emission vom Atomgewicht etwa 30 bestimmte. H_2^+ und H^+ wurde unter den Arbeitsbedingungen von HÜTTEMANN niemals gefunden. Eine Emission von H_2^+ und H^+ trat auch dann nicht ein, wenn der Glühdraht durch eine glühende Palladiumkapillare ersetzt wurde, durch deren Inneres Wasserstoff strömte. Die verwandten Temperaturen lagen zwischen dunkelster Rotglut und der Nähe der Durchschmelztemperatur von Pt, die Spannungen zwischen 5 und 150 Volt. Das erzielte Vakuum war mit Ausnahme der Versuche mit der Palladiumkapillare stets kleiner als 10^{-5} mm.

Die beifolgende Fig. 3 zeigt die Ergebnisse der Messungen mit Hilfe der HÜTTEMANNschen Apparatur nach der obigen Kondensatormethode an einem Palladium-Silberdraht. Der Kurvenverlauf an einem reinen Platindraht war ganz ähnlich. Man sieht, dass der Kurvenverlauf im Anfang der Kurve starke Schwankungen zeigt, doch sind hier die Minima nur scheinbar. Die Werte sind nicht reproduzierbar und schwanken auch in derselben Versuchsanordnung in weiten Grenzen hin und her. Diese Schwankungen sind auf ungenügende Isolation der Auffangplatte bei gleichzeitigem Schwanken der Gesamtemission zurückzuführen. Selbst bei Isolation der Auffangplatte mit Quarz konnte bei den Grössenverhältnissen dieser Apparatur

[1]) N = Anzahl der Windungen, J = Stromstärke in Ampere, r = mittlerer Spulenradius = 13·6 cm, l = halbe Spulenlänge = 17·4 cm.

(1 mm Abstand der Auffangplatte von der Unterlage) bei einer Zylinderaufladung von 0·2 Volt ein Kriechstrom von $8 \cdot 10^{-13}$ Amp. festgestellt werden. In Übereinstimmung hiermit gibt Hüttemann an, dass seine Auffangplatte innerhalb 3 Minuten bis zu einem bestimmten Potential aufgeladen wird, auch wenn sie von keinen Ionen getroffen wurde. In diesem Falle müssen die Fehler besonders gross werden, da jedes Schwanken der Gesamtemission Q_2 ein Maximum oder Minimum vortäuscht, da Q_1 praktisch konstant bleibt. Hierauf sind die Hüttemannschen Fehlergebnisse zurückzuführen. Deshalb wurde diese Methode verlassen und durch die direkte Messung der Aufladung der Auffangplatte ersetzt. Die Zylinder waren hierbei geerdet. Die

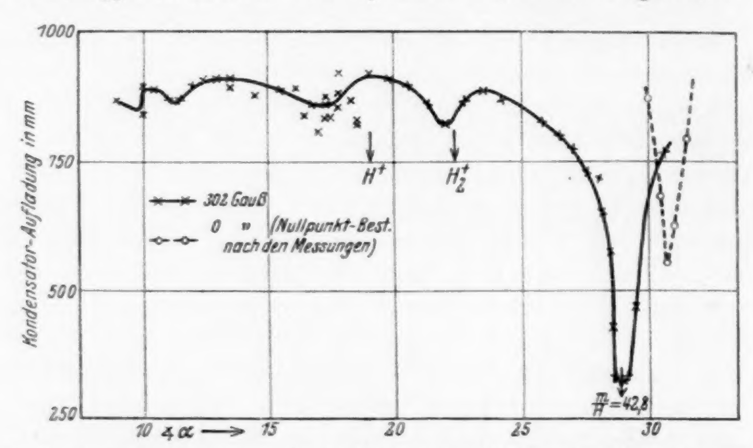


Fig. 3. Messungen an einem *Pd-Ag*-Draht in der Hüttemannschen Apparatur nach der Kondensatormethode. Spannung: 89 Volt.

Ladung der Auffangplatte wurde über einen hohen Widerstand (etwa $10^{11}\ \Omega$) zur Erde abgeleitet und das dabei auftretende Potential mit einem Quadrantelektrometer gemessen. Zur Emission wurde ein Platin-Rhodiumdraht, der mit Aluminiumphosphat überzogen war und auf Rotglut erhitzt wurde, benutzt. Mit Aluminiumphosphat hat Hüttemann besonders starke Emission von vermeintlichen H_2- und H^+-Ionen erhalten, die noch stärker war als die in Fig. 1. Da die Emission von Aluminiumphosphat sehr regelmässig ist, konnte in diesem Falle auf die Messung des Verhältnisses der Gesamtemission zu der Emission, die die Auffangplatte trifft, verzichtet werden. Es wurde hierbei so verfahren, dass bei fester Schlitzstellung (Winkel $\alpha = 17°$) und konstanter Spannung (100 Volt) die Gauss-Zahl variiert

wurde. In diesem Falle werden die Massenspektrallinien als Maxima erhalten, im Gegensatz zu der Kondensatormethode, die die Spektrallinien als Minima liefert. Das Resultat ist in Fig. 4 enthalten. Hier ist der linke Teil der Kurve bis zum Ionengewicht 3 in vergrössertem Massstabe gezeichnet. Man sieht, dass auf diesem Kurvenast keinerlei erkennbare Maxima vorhanden sind. In der Mitte der Kurve liegen die beiden Maxima von *Na*, von denen das kleinere nach dem Umpolen erhalten wurde. Die beiden Maxima fallen deshalb nicht zusammen, weil der Draht nicht genau zentriert werden konnte. Der Mittelwert der beiden Maxima ist 22·8, was mit einer für diese unvollkommene Apparatur ausreichenden Genauigkeit dem Ionengewicht des Natriums entspricht.

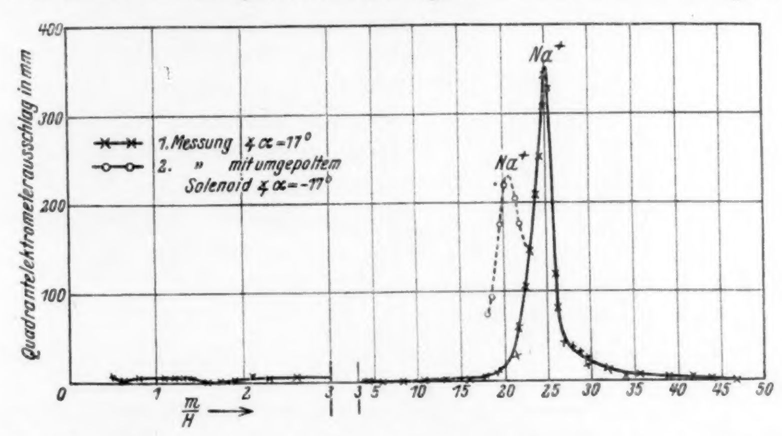


Fig. 4. Messungen an einem *Pt-Rh*-Draht mit Aluminiumphosphatüberzug in der Apparatur von Hüttemann nach der Widerstandsmethode (die Messungen wurden bei höherer Temperatur ausgeführt, bei der das Kalium bereits verdampft war). Spannung: 100 Volt.

Die Unvollkommenheit der Hüttemannschen Apparatur, die Schwierigkeit der Zentrierung des Glühdrahtes und damit die ungenügende Fixierung der Nullstellung, der Umstand, dass die Berechnung des Krümmungsradius nicht einwandfrei war, gab Veranlassung, die Versuche auch in einer modifizierten Smythschen Apparatur auszuführen, in der die Ionisationskammer wegfiel und der Glühdraht Anode war. Bei Verwendung dieser Apparatur blieben die oben erwähnten Schwankungen am Anfang der Kurve völlig aus. Die Apparatur[1]) wird durch beifolgende Zeichnung (Fig. 5) wieder-

[1]) Smyth, Physic. Rev. **25**, 452. 1925.

gegeben. Da die positive Emission, wie ausgeführt, im allgemeinen unregelmässig ist und mit der Zeit abklingt, wurde zur Ermittlung der genauen Lage und der Intensität der betreffenden Massenspektrallinien das Verhältnis der Intensität der betreffenden Linie zur Gesamtemission ermittelt; zu diesem Zwecke war die vor dem Glühdraht liegende spaltförmige Blende aus Kupfer mit einem Röhrengalvanometer verbunden, das die Gesamtemission mit Ausnahme des durch die Blende gehenden (zu vernachlässigenden) Anteils mass. Zwischen Glühdraht und Kupferblende lag eine variable Spannung, die zwischen 6·5 und 150 Volt betrug. Die auf die Kupferblende folgenden beiden Eisenblenden, die den unter der Kupferblende liegenden Zylinder aus weichem Eisen abschlossen, hatten das Potential Null. Die durch die Blende durchgehenden Ionen erfuhren in einem durch einen Elektromagneten hervorgerufenen Feld eine kreisförmige Ablenkung; gemäss der Formel:

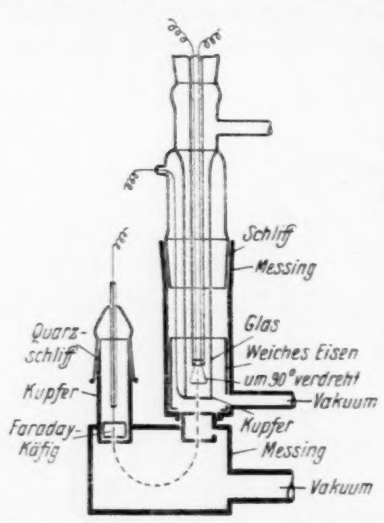


Fig. 5. Modifizierter Massenspektrograph nach SMYTH.

$$\frac{e}{m} = \frac{2V}{H^2 r^2}, \tag{11}$$

liess sich das Verhältnis $\frac{e}{m}$ bestimmen, wobei r der Krümmungsradius ist, im vorliegenden Fall 2·9 cm. Der Magnet war in U-Form aufgebaut; er lieferte im Höchstfall eine Feldstärke von 1850 Gauss. Die beiden Schenkel waren mit je einer Spule bewickelt; jede Spule hatte 2500 Windungen aus baumwollumsponnenem Kupferdraht von 1·6 mm Kupferdurchmesser. Um beim Auf- und Abwärtsregulieren für einen bestimmten Erregerstrom immer dieselbe Feldstärke im Luftspalt des Magneten zu erhalten, wurde als Magnetkern geblättertes Ferrosilicium gewählt, dessen Hysteresisschleife ausserordentlich schmal war. Die Schlussjoche des Magneten waren zur beliebigen Einstellung des Luftspaltes beweglich angeordnet. Die Anordnung und Schaltung des Röhrengalvanometers erfolgte nach den Angaben von JÄGER und SCHEFFERS[1])

[1]) JÄGER und SCHEFFERS, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 4, 233. 1925.

(siehe Fig. 6). Hierbei floss der Ionenstrom über konstante Widerstände von 10^6 bis $10^{10}\,\Omega$, letzterer aus Selen, zur Erde ab. Das Röhrengalvanometer gestattete leicht 10^{-11} bis 10^{-12} Amp. zu messen. Die Gesamtemission schwankte bei den vorliegenden Versuchen von 10^{-7} bis 10^{-12} Amp.

Die positiven Ionen, die in den FARADAY-Käfig gelangten, wurden mit Hilfe eines WULFschen Fadenelektrometers von E. Leybolds Nachf. AG., Köln, bestimmt, das bei etwa 16 cm Kapazität der ganzen Anlage, 100 Volt Hilfsspannung und einer Ladungszeit von 100 Sekunden noch Ströme von 10^{-16} Amp. zu messen gestattete. Dieses Instrument gestattet gleichzeitig die Voltgeschwindigkeit der

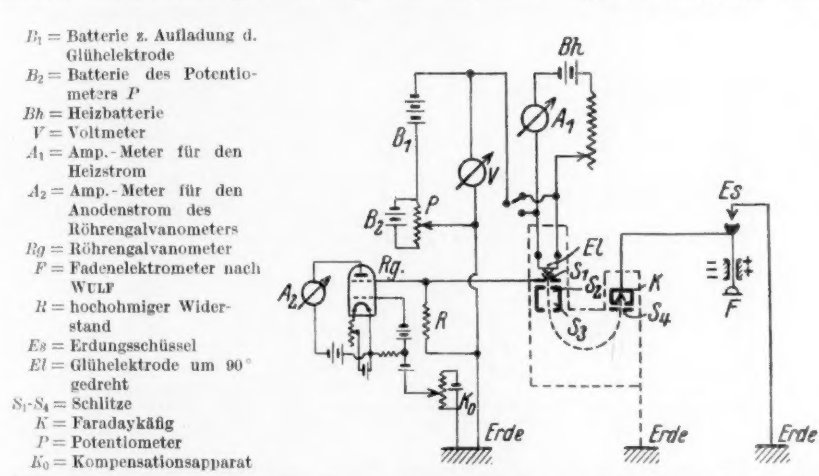


Fig. 6. Schaltungsschema der SMYTHschen Anordnung mit Röhrengalvanometer.

Ionen zu messen. Es ladet sich nämlich das Fadenelektrometer bei starker Emission bis zu derjenigen Voltzahl auf, die der Voltgeschwindigkeit entspricht; alsdann bleibt der Ausschlag konstant. Diese Konstanz wird infolge der kleinen Kapazität des Instruments namentlich dann rasch erreicht, wenn man die Eichung mit Kaliumionen ausführt, die unter allen Ionen unter den angewandten Versuchsbedingungen am stärksten und gleichmässigsten emittiert werden. Die Feststellung der Voltgeschwindigkeit mit Hilfe des Fadenelektrometers ist deshalb notwendig, weil die direkte Messung der angelegten Spannung kein exaktes Mass dieser Voltgeschwindigkeit ergibt. Dies beruht darauf, dass verschiedene Umstände diese beeinflussen. Zunächst findet bekanntlich an dem Glühdraht ein Spannungsabfall

statt. Dieser lässt sich im vorliegenden Fall nicht dadurch beseitigen, dass man eine punktförmige Elektrode anwendet, da alsdann die Emission der positiven Ionen zu rasch abklingt. Ferner wird die Voltgeschwindigkeit durch die Art der Schaltung der Aufladebatterie B_1 gegenüber der Heizbatterie B_h beeinflusst. Man überzeugt sich experimentell leicht davon, dass die grösste Voltgeschwindigkeit erreicht wird, wenn die positive Seite der Aufladungsbatterie, so wie in Fig. 6 gezeichnet, an der Seite des Austritts des positiven Stroms aus der Glühelektrode angreift. Weiter entsteht durch den Umstand, dass dem Glühdraht eine kalte Elektrode entgegensteht, eine zusätzliche Spannung und endlich wird die Austrittsgeschwindigkeit sehr wesent-

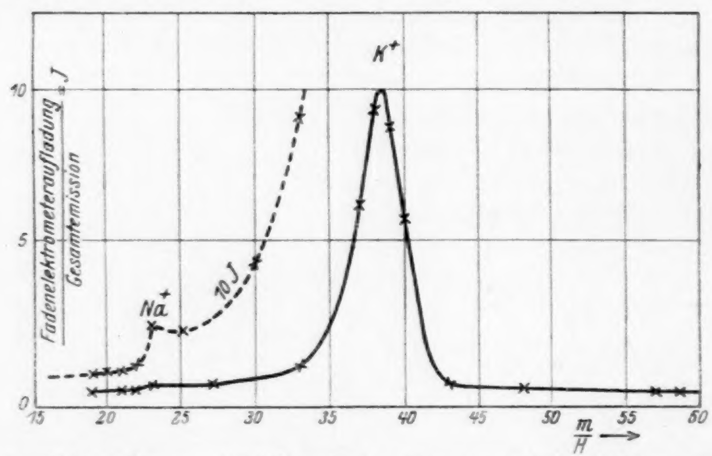


Fig. 7. Eichungskurve mit Wolframdraht: Temp. unterhalb sichtbarer Rotglut. Spannung: 20 Volt.

lich durch die Beschaffenheit der Oberfläche des Drahtes beeinflusst, auf die noch zurückzukommen ist. Die mit dem Fadenelektrometer gemessenen Voltgeschwindigkeiten liegen infolgedessen entweder über oder unter denjenigen, die mit dem Voltmeter gemessen werden. Die Messung der Voltgeschwindigkeit, die bei Kalium 30 Volt und darunter betrug, mit Hilfe des oben genannten Einfadenelektrometers erfolgt z. B. in der Weise, dass man die Hilfsspannung entsprechend erniedrigt, so dass eine Aufladung des Fadenelektrometers von 30 Volt einem Ausschlag von etwa 56 Skalenteilen entspricht. Die Eichung des Massenspektrographen erfolgt am besten mit einem reinen Wolframdraht, der erhebliche Mengen Natrium- und Kaliumionen emittiert (vgl. Eichkurve 7, die bei konstanter Temperatur aufgenommen

wurde). Erfolgt die Eichung auf einem Platindraht mit Hilfe der Carbonate der Elemente Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium, die in bekannter Weise in Paraffin verteilt sind, unter Zusatz von Aluminiumoxyd, das, wie bereits Kunsman fand, eine sehr gleichmässige Emission von positiven Ionen bewirkt, so bemerkt man nach einiger Zeit, dass die Ionengewichte sich nach kleineren Werten verschieben. Diese Verschiebung wird immer stärker und kann unter Umständen sehr beträchtliche Werte annehmen. In einem Falle wurden nach etwa 20stündigem Erhitzen Werte gefunden, die auf eine Abnahme der Voltgeschwindigkeit von etwa 7 Volt hinweisen

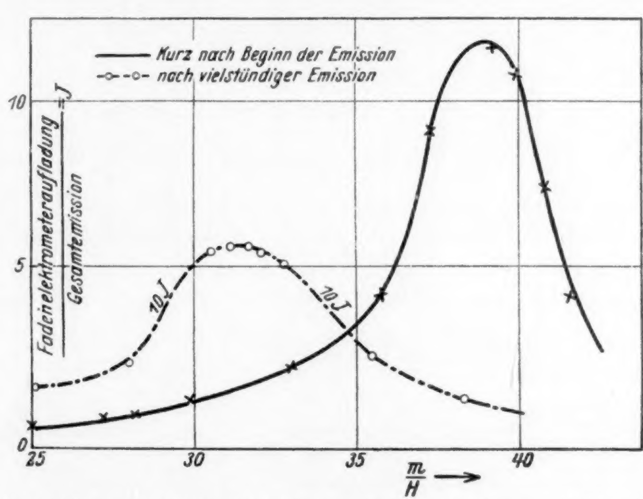


Fig. 8. Verschiebung des Ionengewichts von Kalium an einem mit Aluminiumoxyd und Kali überzogenen *Pt-Rh*-Draht nach vielstündigem Erhitzen. Spannung: 30 Volt.

(Fig. 8), doch war damit noch nicht das Ende der Abnahme erreicht. Diese Verringerung der Voltgeschwindigkeit wird, wie Vergleichsversuche zeigten, durch das Aluminiumoxyd hervorgerufen; bei Verwendung von Aluminiumoxyd als Mittel, um eine gleichmässige positive Ionenemission zu bewirken, können infolgedessen nur die Anfangswerte benutzt werden, die indessen ebenfalls brauchbare Eichungskurven liefern (Fig. 9). Auf Fig. 9 sind die Kurven für Natrium in 10facher und die für Lithium in 100facher Vergrösserung aufgezeichnet, da die Intensität der Natrium- und Lithiumlinie bei den gewählten niedrigen Temperaturen (unterhalb dunkler Rotglut) ausserordentlich viel schwächer ist als die des Kaliums. Die Eichung

der Apparatur und des Solenoids erfolgt am besten so, dass man mit Hilfe von Kalium bei Variation der Spannung unter Messung der Voltgeschwindigkeit die zugehörige GAUSS-Zahl nach (9) ermittelt.

Im übrigen war es auch mit dieser wesentlich verfeinerten Messmethode in keinem Falle möglich, unter den positiven Thermionen von *Pt*-, *W*-, *Al*-Drähten H_2^+- oder H^+-Ionen zu finden.

Wir fragen jetzt nach den Bedingungen für die Emission von H_2^+ und H^+.

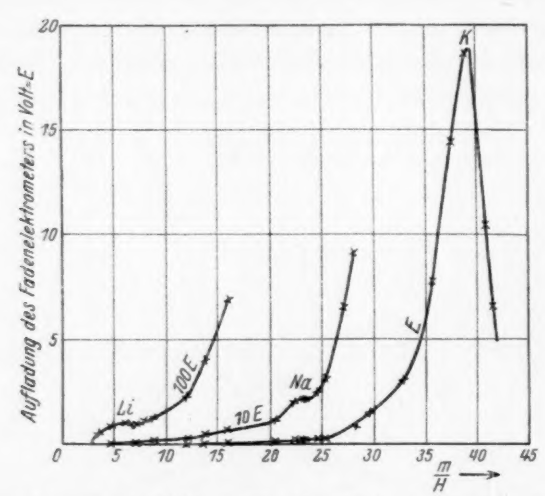


Fig. 9. Eichungskurven mit Lithium, Natrium, Kalium; Platindraht; Temperatur unterhalb sichtbarer Rotglut; Gemisch von Aluminiumoxyd und gleichen Teilen Lithium-, Natrium- und Kaliumcarbonat in Paraffin. Spannung: 30 Volt.

Gemäss Gleichung (9) ist

$$\frac{n_p}{n_a} = e^{\frac{\Phi - P}{RT}}.$$

Man sieht, dass $\frac{n_p}{n_a}$ nur dann Werte in der Nähe von Eins und darüber hat, wenn $\Phi \sim P$ ist oder T sehr gross wird; wird P, wie dies bei Wasserstoff der Fall ist, gross, so muss bei mässig grossem P auch Φ, die Ablösungsarbeit, gross werden, wenn positive Ionen in merklicher Menge emittiert werden sollen.

Nun ist bekannt, dass die Austrittsarbeit steigt, wenn die emittierenden Metalle, z. B. *W*, mit einer atomaren Sauerstoffschicht überzogen sind. So ist die Austrittsarbeit nach LANGMUIR und KINGDON für $W = 4{\cdot}53$, für *W* mit adsorbiertem Sauerstoff 9·2 Volt. An einer

mit Sauerstoff bedeckten Oberfläche von W werden Metalle, die ein Ionisationspotential bei etwa 9 Volt haben, wie Cu, in positive Ionen verwandelt[1]). Aber auch unter diesen Umständen können H_2^+- und H^+-Ionen an Wolframoberflächen, die O_2 adsorbiert haben, bei 1200° abs. in messbaren Mengen nicht auftreten, denn für das Verhältnis $\frac{H_2^+}{H_2}$ ergibt sich aus (9) ein Wert von $1{\cdot}7 \cdot 10^{-26}$ für $\frac{H^+}{H_2}$ zu $6{\cdot}6 \cdot 10^{-19}$. Erst bei Temperaturen von 8000° abs., die aber natürlich weder an Drähten noch bei der Hydrierungskatalyse auftreten können, erscheint nach obiger Gleichung die Möglichkeit der merklichen Emission von H_2^+-Ionen gegeben $\left(\frac{H_2^+}{H_2} = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}\right)$. Ob es möglich ist, Bedingungen zu finden, bei denen die Austrittsarbeit noch grösser ist als 9·2 Volt, wäre zu prüfen.

Zusammenfassung.

1. Unter den üblichen Bedingungen der thermischen Emission erscheint es theoretisch nicht möglich, H_2^+- oder H^+-Ionen als Thermionen zu erhalten. Da auch die sämtlichen vorstehend beschriebenen, experimentellen Versuche in dieser Richtung negativ verliefen, so sind die entgegenstehenden Angaben aus der Literatur zu streichen.

2. Die katalytische Hydrierung kann keine Ionenreaktion im Gasraum im Sinne der Gleichung $C_2H_4^{2\bar{e}} + 2H^+ = C_2H_6$ sein, da unter den üblichen Bedingungen positive Wasserstoffionen im Gasraum nicht auftreten. Diese Feststellung spricht nicht gegen die vom Verfasser vertretene Auffassung[2]), dass die katalytische Hydrierung eine Ionenreaktion in der Metallphase ist, da die Existenz von Protonen in der Metallphase durch zahlreiche Untersuchungen erhärtet worden ist.

Herrn Jacqué danke ich für wertvolle Hilfe.

Ludwigshafen a. Rhein, Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie AG.
Oktober 1930.

---

[1]) Langmuir und Kingdon, loc. cit. [2]) Z. physikal. Ch. 118, 193. 1925. 133, 263. 1928.

Über die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Celluloseesterlösungen. III.

Von

E. Berl, H. Umstätter und E. Karrer.

(Aus dem Chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 11. 30.)

Die unter diesem Titel früher veröffentlichten Arbeiten werden durch neues Versuchsmaterial nach einer verbesserten Methode ergänzt.

Unter diesem Titel[1]) wurden vor einiger Zeit Viscositätsmessungen an Celluloseesterlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur veröffentlicht, die zunächst eine empirische Beziehung erfüllten. Unterdessen hat der eine der Verfasser[2]) (K.) eine auf thermodynamischer Grundlage entwickelte Beziehung auf diese Messungen angewendet. Es hat sich hierbei gezeigt, dass gemäss den der Rechnung zugrunde liegenden Voraussetzungen während der Messung keine chemische Veränderung des Celluloseesters stattgefunden hat.

Nach STAUDINGER[3]) sollen sich Cellulosenitratlösungen weniger gut für Viscositätsmessungen eignen als z. B. Celluloseacetatlösungen, da sie Strukturviscosität aufweisen. Die in dieser Zeitschrift beschriebenen Versuche[1]) waren mit anderen Lösungsmitteln als jenen, die STAUDINGER anwandte, ausgeführt. Deshalb haben wir weitere Versuche nach unserer Methode mit den von STAUDINGER angewandten Lösungsmitteln unternommen. Nach unseren Feststellungen wird die KARRER-NUTTINGsche Beziehung auch von diesen Messungen genau erfüllt und eine nennenswerte Änderung der Viscosität ist auch nach öfterem Erwärmen und Wiederabkühlen nicht festzustellen. Deshalb eignen sich nach unserer Auffassung sowohl Acetate als auch Nitrate der Cellulose gleich gut für auf Viscositätsmessung gegründete Forschungen, vorausgesetzt, dass die im nachfolgenden festgestellten Bedingungen eingehalten werden.

---

[1]) E. BERL und H. UMSTÄTTER, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 471. 1930. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **152**, 150. 1931. [3]) STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2308. 1930.

Die BERL-BÜTTLERsche Regel[1])

$$\log \eta = K \cdot c,$$

worin

η = relative Viscosität,
K = eine Konstante und
c = die Konzentration

bedeuten, hat auch nach den vorliegenden Versuchen ihre Gültigkeit erwiesen.

Beschreibung der Versuche.

Die untersuchten Produkte wurden von den Herren HEFTER und RUEFF im Darmstädter Chemisch-technischen Institut hergestellt. Die Art der Herstellung der Ester und deren kennzeichnenden Eigenschaften sind in der Tabelle 1 (S. 286) zusammengestellt.

Die 2 Tage im Vakuumexsiccator getrockneten Proben wurden auf der analytischen Waage eingewogen und das Lösungsmittel mit der Halbmikrobürette eingefüllt. Die Lösungen wurden nach eintägigem Stehen in verschmolzenen Ampullen und zeitweisem Umschütteln zur Messung verwendet. Die Art und der Reinheitsgrad der einzelnen Lösungsmittel sind in den nachfolgenden Tabellen angegeben. Die Prozente bezeichnen Volumprozente.

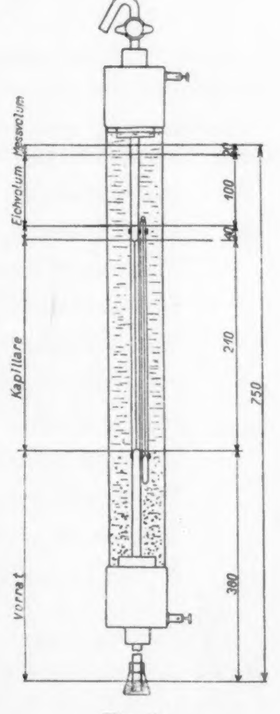


Fig. 1.

Das Viscosimeter war in seiner Grundform dasselbe, wie in der I. Mitteilung beschrieben (Fig. 1), nur waren die Abmessungen etwas abgeändert worden. Die Eichung erfolgte nach einer Differentialmethode. Das diesmal verwendete Viscosimeter hatte zwei Marken, von denen eine lediglich zur Eichung verwendet wurde. Es wurde erst mit einem hochviscosen Öl das Verhältnis der Durchflusszeiten bei konstanter Temperatur grösseren und dann die Durchflusszeit des Volumens für Wasser (Wasserwert) bestimmt. Die Durchflusszeiten verhielten sich etwa wie 1:10. Die

[1]) Z. f. d. ges. Schiess- und Sprengstoffwesen 5, 82. 1910.

Tabelle 1.

Bezeichnung	Nitriersäure	Essigsäure und Stickstoffgehalt	Bemerkungen
Celluloseacetat V.A.	—	53·00% CH_3COOH	acetonlösl.
„ 3 A	—	62·2 % CH_3COOH	chloroformlösl.
Lintersnitrat A	$H_2SO_4/HNO_3/H_2O$	12·89% N	
„ B	$H_2SO_4/HNO_3/H_2O$	12·85% N	
Ramienitrat A 1	$H_2SO_4/HNO_3/H_2O$	12·38% N	
„ K. B. 1	$H_3PO_4/P_2O_5/HNO_3$	13·58% N	
„ K. B. 2	$H_3PO_4/P_2O_5/HNO_3$	13·73% N	

Zähigkeit der Eichflüssigkeit braucht demnach nicht bekannt zu sein. Es lässt sich auf diese Weise der Wasserwert auf 0·005 Sekunden genau bestimmen. Dies hielten wir für nötig, da die üblichen Eichsubstanzen keine genau definierte Zähigkeit haben. Die übrigen Dimensionen des verwendeten Viscosimeters sind:

Kapillarradius	0·018 cm
Kapillarlänge	21·0 „
Druckdifferenz	75 „
Thermometergenauigkeit	± 0·1° C
Sinkgeschwindigkeit der Temperatur . .	0·2° C/Min.
Messvolumen	0·25 cm³
Stoppuhrgenauigkeit	± 0·05 sec
Hatschek-Zahl für Wasser	30000
Reynolds-Zahl für Wasser	300
Pyknometergenauigkeit	0·0001 g/cm³
Dilatometergenauigkeit	0·001 „
Durchschnittliche Relativfehlergrenze . .	± 2·0%.

Die Heizung war wie früher elektrisch, nur wurde diesmal Wechselstrom von 220 Volt verwendet. Als Elektrolyt diente etwa 5%ige schwach salzsaure Kochsalzlösung. Die Kappen (Elektroden) waren aus Aluminium und mit Glycerin-Bleiglätte eingekittet. Das Dilatometer bestand aus einem 10 cm³ fassenden Jenaer Glaskölbchen mit eingeschliffener Kapillare, das in einem elektrisch geheizten Metallblock stand. Sämtliche Messungen sind bei sinkender Temperatur vorgenommen.

Tabelle a).

Celluloseacetat V.A. (1/2 % ige Lösung in Tetrachloräthan, D. 15/15 = 1·5950).

°C	D	Poise	$\frac{1}{\eta}$
50·0	1·567	0·0118	88·5
45·6	1·570	0·0123	81·3
43·8	1·572	0·0128	78·2
40·6	1·575	0·0145	69·0
38·7	1·576	0·0150	66·7
36·0	1·579	0·0156	64·2
30·0	1·585	0·0162	61·8
27·8	1·587	0·0168	59·6

Nach nochmaligem Erwärmen und Wiederabkühlen auf 28° C 0·0169 Poise.

Tabelle b).

Celluloseacetat 3A (1/2 % ige Lösung in Tetrachloräthan, D. 15/15 = 1·5959).

°C	D	Poise	$\frac{1}{\eta}$
51·8	1·565	0·0181	55·2
47·1	1·569	0·0192	52·2
43·7	1·572	0·0210	47·6
39·2	1·576	0·0236	42·4
38·6	1·577	0·0242	41·4
35·6	1·580	0·0247	40·5
30·6	1·584	0·0270	37·1
27·8	1·578	0·0297	33·7
26·8	1·587	0·0302	33·2
26·2	1·588	0·0314	31·8

Nach nochmaligem Erwärmen und Wiederabkühlen auf 26° C 0·0312 Poise.

Tabelle c).

Celluloseacetat 3A (1 % ige Lösung in Tetrachloräthan, D. 15/15 = 1·5977).

°C	D	Poise	$\frac{1}{\eta}$
48·2	1·571	0·0359	27·9
44·6	1·574	0·0402	24·9
42·1	1·576	0·0434	23·1
37·2	1·580	0·0473	21·1
34·3	1·583	0·0523	19·1
31·4	1·586	0·0583	17·15
22·5	1·596	0·0723	13·85

Nach nochmaligem Erwärmen und Wiederabkühlen auf 23° C 0·0715 Poise.

Tabelle d).

Lintersnitrat B (1/2 % ige Lösung in Butylacetat 98 bis 100 %, D. 15/15 = 0·8844).

°C	D	Poise	$\frac{1}{\eta}$
47·0	0·866	0·0841	11·9
41·8	0·868	0·0975	10·25
39·6	0·869	0·1028	9·75
35·3	0·872	0·1168	8·57
33·0	0·873	0·1280	7·82
32·4	0·873	0·1320	7·58
31·0	0·874	0·1372	7·29
30·0	0·874	0·1390	7·19
28·2	0·875	0·1505	6·64
27·7	0·876	0·1575	6·35
26·2	0·876	0·1645	6·08

Nach nochmaligem Erwärmen und Wiederabkühlen auf 26° C 0·162 Poise.

Tabelle e).

Lintersnitrat A [1 %ige Lösung in Butylacetat (essigsäurehaltig), D. 15/15 = 0·9366].

°C	D	Poise	$\frac{1}{\eta}$
46·5	0·919	0·855	1·17
44·8	0·920	0·965	1·035
41·7	0·922	1·078	0·927
38·8	0·924	1·258	0·795
36·7	0·925	1·330	0·752
34·6	0·926	1·460	0·685
32·1	0·928	1·660	0·603
30·0	0·929	1·755	0·570
28·6	0·930	1·880	0·532
26·9	0·931	2·090	0·498
25·1	0·932	2·275	0·440

Nach nochmaligem Erwärmen und Wiederabkühlen auf 25° C 2·24 Poise.
Nach dreimaligem Erwärmen und Wiederabkühlen auf 25° C 2·21 Poise.

Tabelle f).

Ramienitrat A 1 (½ % ige Lösung in Butylacetat 98 bis 100 %, D. 15/15 = 0·8837).

°C	D	Poise	$\frac{1}{\eta}$
46·0	0·866	0·0306	32·7
44·6	0·866	0·0315	31·75
40·0	0·869	0·0355	28·20
36·4	0·870	0·0391	25·60
33·3	0·873	0·0425	23·50
30·6	0·874	0·0462	21·65
25·2	0·876	0·0501	19·95
23·2	0·878	0·0538	18·55

Nach nochmaligem Erwärmen und Wiederabkühlen auf 23° C 0·0530 Poise.

Tabelle g).

Ramienitrat K. B. 1 (½ % ige Lösung in Butylacetat 98 bis 100 %, D. 15/15 = 0·8827).

°C	D	Poise	$\frac{1}{\eta}$
46·5	0·865	2·53	0·315
38·3	0·870	3·84	0·260
35·0	0·872	4·32	0·232
32·0	0·873	4·95	0·202
27·0	0·876	6·15	0·163
25·0	0·877	7·33	0·136

Nach nochmaligem Erwärmen und Wiederabkühlen auf 25° C 7·27 Poise.

Tabelle h).

Ramienitrat K. B. 2 (½ % ige Lösung in Butylacetat, 98 bis 100 %, D. 15/15 = 0·8847).

°C	D	Poise	$\frac{1}{\eta}$
49·5	0·866	1·62	0·617
46·0	0·868	1·86	0·580
43·3	0·869	2·14	0·467
39·2	0·872	2·55	0·392
38·2	0·871	2·65	0·377
35·1	0·874	3·01	0·332
30·4	0·877	3·75	0·267
29·3	0·877	3·96	0·253
26·8	0·879	4·64	0·216

Nach nochmaligem Erwärmen und Wiederabkühlen auf 27° C 4·59 Poise.

Tabelle i).

Ramienitrat K. B. 1 (0·1%ige Lösung in Isobutylacetat reinst, D. 15/15 = 0·8845).

°C	D	Poise	$\frac{1}{\eta}$
49·2	0·868	0·0207	48·3
47·6	0·867	0·0212	47·2
46·0	0·868	0·0216	46·4
44·6	0·869	0·0231	43·3
43·5	0·869	0·0237	42·2
42·6	0·870	0·0240	41·7
40·1	0·871	0·0255	39·2
37·5	0·873	0·0282	35·5
37·4	0·873	0·0276	36·2
35·8	0·874	0·0289	34·6
32·2	0·875	0·0292	34·3
32·0	0·876	0·0293	34·2
31·1	0·876	0·0315	31·8
27·7	0·878	0·0350	28·6
25·6	0·879	0·0372	26·9

Nach nochmaligem Erwärmen und Wiederabkühlen auf 26° C 0·0365 Poise.

Tabelle k).

Ramienitrat K. B. 2 (0·1%ige Lösung in Isobutylacetat, reinst, D. 15/15 = 0·8828).

°C	D	Poise	$\frac{1}{\eta}$
48·1	0·865	0·0209	47·8
46·3	0·866	0·0218	45·8
44·0	0·867	0·0227	44·2
42·0	0·868	0·0233	43·0
40·4	0·869	0·0248	40·4
37·9	0·870	0·0261	38·3
33·9	0·872	0·0282	35·5
31·9	0·873	0·0288	34·7
29·6	0·875	0·0319	31·4
27·1	0·875	0·0333	30·0
25·0	0·877	0·0352	28·4
20·8	0·879	0·0379	26·4

Nach nochmaligem Erwärmen und Wiederabkühlen auf 21° C 0·0380 Poise.

Tabelle l).

Lintersnitrat B (0·3%ige Lösung in Aceton + 5% HCl, D. 15/15 = 0·8169).

°C	D	Poise	$\frac{1}{\eta}$
43·3	0·801	0·0123	81·3
40·7	0·802	0·0131	76·4
36·2	0·805	0·0134	73·0
35·5	0·805	0·0145	68·0
31·5	0·807	0·0154	65·0
27·8	0·809	0·0165	60·6
25·6	0·811	0·0185	54·0
24·4	0·811	0·0190	52·7

Nach nochmaligem Erwärmen und Wiederabkühlen auf 25° C 0·0190 Poise.

Tabelle m).

Lintersnitrat B (0·3%ige Lösung in Aceton + 5% H_2O, D. 15/15 = 0·8743).

°C	D	Poise	$\frac{1}{\eta}$
41·8	0·819	0·0145	69·0
41·0	0·819	0·0153	65·4
38·0	0·821	0·0159	63·0
36·7	0·821	0·0165	60·7
33·5	0·824	0·0177	56·4
31·8	0·825	0·0180	55·6
27·7	0·827	0·0197	50·8
26·5	0·827	0·0200	50·0
23·5	0·829	0·0212	47·2

Tabelle n). Lintersnitrat B (0·3 % ige Lösung in Aceton reinst, D. 15/15 = 0·8160).

°C	D	Poise	$\frac{1}{\eta}$
39·5	0·803	0·0133	74·1
35·8	0·805	0·0141	71·1
34·0	0·806	0·0147	68·2
30·0	0·808	0·0157	64·0
27·2	0·810	0·0163	61·5
24·2	0·812	0·0177	56·7
23·6	0·814	0·0180	55·7

Tabelle o). Lintersnitrat B (0·3 % ige Lösung in Aceton reinst + 5 % Wasser, D. 15/15 = 0·8166).

°C	D	Poise	$\frac{1}{\eta}$
42·8	0·801	0·0127	77·8
41·0	0·802	0·0129	77·5
38·3	0·803	0·0133	75·1
36·0	0·805	0·0137	72·8
34·6	0·806	0·0143	70·2
30·0	0·808	0·0154	64·8
26·6	0·810	0·0161	61·8
25·4	0·811	0·0170	58·8
23·3	0·812	0·0175	57·2

Diskussion der Ergebnisse.

Die in den Tabellen dargestellten Ergebnisse enthalten in der ersten Spalte die in Celsiusgrad gemessenen Temperaturen, in der zweiten die Dichte der Lösung, in der dritten die absoluten Werte der Zähigkeit, in der vierten die Fluiditäten (reziproken Werte der Viscosität). Trägt man die Logarithmen der Fluiditäten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem als Funktion der reziproken absoluten Temperatur ein, so erhält man gemäss der Karrer-Nuttingschen Beziehung

$$\log \frac{1}{\eta} = A - \frac{B}{T}$$ [1])

gerade Linien (siehe Fig. 2, 3 und 4). Daraus geht hervor, dass sowohl A als auch B tatsächlich Konstanten sind. Den Voraussetzungen gemäss können sich also während der Messung die Substanzen nicht verändert haben. Dieser theoretischen Forderung entsprechend zeigt auch der nach jeder Tabelle angeführte Wert, dass nach wiederholtem Erwärmen und Wiederabkühlen die Zähigkeit sich nicht verändert hat. Die geringen Erniedrigungen sind so unbedeutend gegenüber denen die Staudinger[2]) angegeben hat, dass die Genauigkeit zu Molgewichts-

[1]) Eine ähnliche Formel ist von H. Mark (Koll. Z. **53**, 37. 1930) angegeben worden, wonach die Viscosität dem Ausdruck $\Phi \cdot e^{-\frac{\lambda}{RT}}$ proportional ist. In dieser Formel bedeuten: Φ = das Phasenvolumen der solvatisierten Moleküle, λ = die Solvatationswärme, R = die Gaskonstante und T = die absolute Temperatur.

[2]) Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2308. 1930.

bestimmungen ausreichen würde. Nur bei einem einzigen Produkt, dem essigsäurehaltigen Butylacetat, ist die Erniedrigung um ein ge-

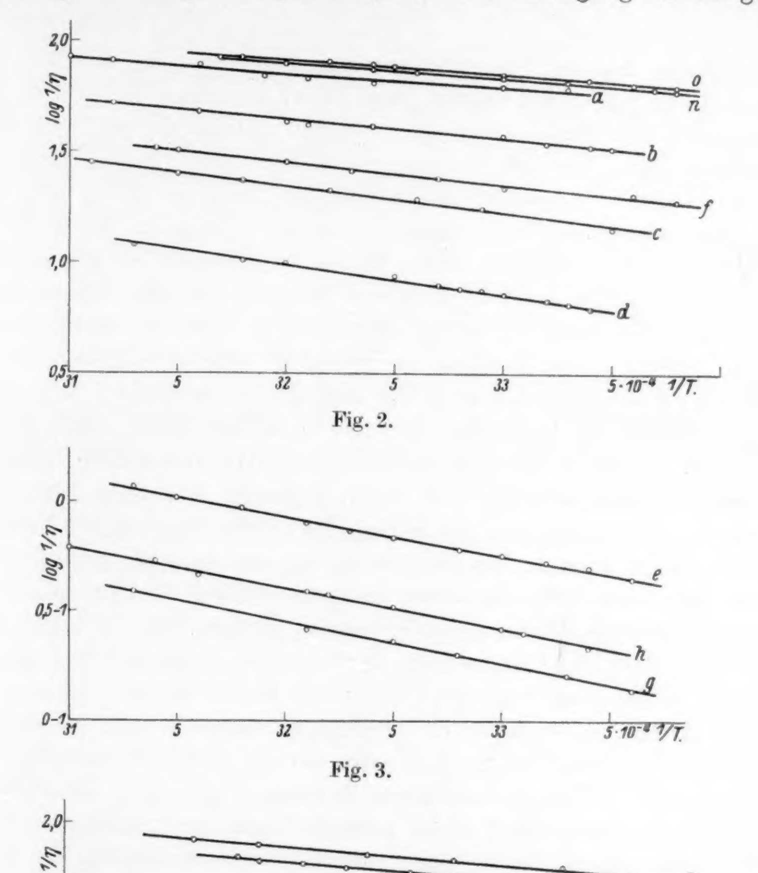


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

ringes mehr als 2%. Es ist anzunehmen, dass es sich hier um einen langsamen Säureabbau handelt. Solche Erniedrigungen durch Säurezusätze sind bekannte Erscheinungen, z. B. bei dem Patent

F. P. 683933[1]). Um näher zu untersuchen, ob auch bei Zusatz von Mineralsäuren eine Erniedrigung festzustellen ist, wurde das Nitrat B in Aceton gelöst und mit der mit Wasser, dann mit der mit *HCl*-Zusatz erhaltenen Lösung Viscositätsbestimmungen ausgeführt (Tabelle m und l). Es zeigte sich hierbei, dass die Unterschiede in der Zähigkeit nunmehr den STAUDINGERschen Werten (Abnahme um etwa 20%) nahekommen. Die Zähigkeitswerte bleiben nach öfterem Erwärmen und Abkühlen konstant, der Abbau ist demnach schon nach eintägigem Stehen und einmaligem Erwärmen vollzogen. Neben der Erniedrigung der Zähigkeit durch Zusatz von Säuren hat HIGHFIELD[2]) auch eine solche durch Zusatz von geringen Mengen Wasser beobachtet. Nach dieser Richtung wurden auch Versuche unternommen. Die Tabellen n und o zeigen die Werte für eine 0·3%ige Lösung des Nitrats) B in reinstem Aceton und nach 5% Wasserzusatz. Wenn auch die Erniedrigung bei diesen geringen Konzentrationen nicht so ausgeprägt ist wie in der angegebenen Arbeit von HIGHFIELD, so ist die Viscositätsverminderung doch deutlich genug. Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass die Zähigkeit in weitgehendem Mass von der Reinheit der Lösungsmittel abhängig ist, und dass die mechanischen und thermischen Einflüsse bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen genügend klein gehalten werden können. Es ist daher anzunehmen, dass die Unterschiede der Befunde gegenüber STAUDINGER in der Arbeitsweise begründet sind: Wir haben unsere Lösungen erst nach längerem Trocknen der Produkte angesetzt und nach nochmaligem längeren Stehen und stets bei sinkender Temperatur, also schon nach erfolgtem einmaligen Erwärmen gemessen. Hierbei sind etwaige Veränderungen schon vollzogen und die Lösungen erweisen sich unter diesen Bedingungen praktisch unveränderlich. Es unterliegt keinem Zweifel, dass sich unter solchen Umständen auch die Cellulosenitrate zu Molgewichtsbestimmungen eignen, falls die theoretischen Ansätze dazu richtig sind. Aus denselben Gründen gilt daher auch die BERL-BÜTTLERsche Regel in gleicher Weise für beide Arten von Celluloseesterlösungen.

Die Behauptung, dass Cellulosenitrate wegen ihres höheren Dipolmoments stärkere Strukturviscosität aufweisen, ist noch kein Grund, diesen Stoffen die genannte Sonderstellung einzuräumen. Es ist mög-

[1]) Chem. Ztrblt. Oktober 1930, S. 2332, Abt. Faser- und Spinnstoffe.
[2]) HIGHFIELD, Z. physikal. Ch. **124**, 268. 1926.

lich durch geeignete Wahl der Konzentration und des Geschwindigkeitsgradienten einen Bereich aufzusuchen, in dem das HAGEN-POISEUILLEsche Gesetz mit genügender Genauigkeit gilt. Der Übergang aus dem Strukturgebiet in das Laminargebiet ist durch die HATSCHEK-Zahlen bestimmt. Nach WO. OSTWALD und seinen Schülern[1]) liegen jene kritischen Zahlen zwischen 14000 und 22000. Es ist aber bemerkenswert, dass selbst in den Tabellen e, g und h, wo die HATSCHEK-Zahlen schon ganz sicher unterschritten sind, die KARRER-NUTTINGsche Beziehung erfüllt wird.

Es liegt deshalb auch kein besonderer Grund vor anzunehmen, dass die BERL-BÜTTLERsche Beziehung in diesen Fällen versagen soll. Tatsächlich wird auch von diesen Stoffen (Nitrate K. B. 1 und K. B. 2) die BERL-BÜTTLERsche Regel erfüllt. In der Tabelle 2 sind die relativen Viscositäten und ihre Logarithmen in Abhängigkeit von der Konzentration eingetragen. Die Werte in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen, ergeben gerade Linien (Fig. 5).

Tabelle 2.

Isobutylacetat	0·00724 Poise	1·00 η rel.	0·000 log η rel.
K. B. 1 0·1%	0·00365 „	4·99 η „	0·688 log η „
K. B. 1 0·5%	7·277 „	996·0 η „	3·006 log η „
K. B. 2 0·1%	0·0352 „	4·87 η „	0·687 log η „
K. B. 2 0·5%	4·59 „	629·0 η „	2·798 log η „

Fig. 5.

[1]) HALLER und TRAKAS, Koll. Z. 47, 304. 1929.

Der tiefere Grund für ein solches Verhalten wird wohl darin zu suchen sein, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität bei diesen Stoffen eine unvergleichlich viel grössere ist als die Abhängigkeit derselben von der Schubspannung. So ersieht man z. B., dass das Nitrat K. B. 1 in der 0·5%igen Lösung nahezu die 200fache Zähigkeit hat als das gleiche Nitrat in 0·1%iger Lösung. Das sind über 10000% gegenüber den 20% wie sie bei Strukturanomalien auftreten.

Wir können demnach die Staudingersche Ansicht, dass die Nitrate gegenüber den Acetaten die genannten Ausnahmestellungen einnehmen, nicht teilen, sondern glauben vielmehr, dass es möglich ist, durch Anwendung reiner Lösungsmittel und durch die Wahl reproduzierbarer Versuchsbedingungen für beide Stoffe die gleiche Messgenauigkeit zu erzielen.

Es wäre wünschenswert, wenn die Forscher ihre Ergebnisse in absolutem Mass angeben würden, da nur auf diese Weise ein Vergleich der einzelnen Befunde möglich erscheint.

Zusammenfassung.

1. Die auf thermodynamischer Grundlage entwickelte Beziehung von Karrer-Nutting wird durch neue Versuche bestätigt.

2. Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Celluloselösungen erfüllt die nämliche Beziehung, gleich, ob es sich um Nitrate oder Acetate der Cellulose handelt.

3. Die Viscositätswerte werden durch mehrmaliges Erwärmen und Wiederabkühlen der Lösungen nicht geändert, sofern nicht säurehaltige Ausgangsstoffe oder Lösungsmittel verwendet werden.

4. Die Berl-Büttlersche Beziehung gilt mit hinlänglicher Genauigkeit auch für strukturviscose Stoffe.

5. Es ist möglich durch geeignete Wahl der Konzentration und des Geschwindigkeitsgradienten einen laminaren Viscositätsbereich aufzusuchen.

Über das Absorptionsspektrum der Ligninderivate im Ultraviolett.

Von

Erik Hägglund und F. W. Klingstedt.

(Aus dem Institut für Holzchemie der Akademie Åbo, Finnland.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 11. 30.)

Es wird die Absorption der Alkyllignine, der Lignosulfosäure und der Alkalilignine im Ultraviolett quantitativ untersucht. Die Übereinstimmung zwischen den Spektren der verschiedenen Stoffe scheint anzuzeigen, dass sie alle ein gleichartiges Gerüst besitzen. Hinsichtlich der Lage des längerwelligen Bandes und der Durchlässigkeit für das mittlere Ultraviolett tritt ein Unterschied zwischen den Nadel- und Laubholzderivaten deutlich zutage. Es wird nachgewiesen, dass die selektive Absorption verhältnismässig stark ist. Diese Tatsache lässt sich am einfachsten aus der Annahme erklären, dass der Grundkörper des Lignins wenigstens einen aromatischen Ring enthält.

Wenn das Ligningerüst aus einem stark ungesättigten, mit gehäuften Doppelbindungen versehenen Grundkörper bestünde oder sogar einen aromatischen Kern enthielte, müsste es im mittleren Ultraviolett eine ausgeprägte selektive Absorption haben, die an löslichen Ligninderivaten leicht nachweisbar sein sollte.

Neulich haben R. O. Herzog und A. Hillmer[1]) gezeigt, dass wenigstens die nach Klason über die Naphthylaminverbindung aus technischer Sulfitlauge isolierte sogenannte α-Lignosulfosäure im Ultraviolett selektiv absorbiert. Sie finden eine grosse Ähnlichkeit im Verlauf der Ligninkurve mit der Absorptionskurve des Isoeugenols und Coniferins. Wie aus den betreffenden Absorptionskurven ersichtlich ist, besteht diese Ähnlichkeit eigentlich nur darin, dass alle die erwähnten Substanzen im mittleren Ultraviolett ein einfaches, ziemlich breites und wenig charakteristisches Band haben. Wo die beiden aromatischen Stoffe ihr Maximum der Absorption haben ($\sim$ 2600 Å), da hat zwar das Ligninderivat ein Minimum der Absorption, während sein Absorptionsband und dessen Maximum dagegen, um rund 160 Å verschoben, länger nach Rot liegen ($\sim$ 2760 Å). Bei dem Isoeugenol und Coniferin beginnt die Ab-

[1]) R. O. Herzog und A. Hillmer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 365, 1600. 1927.

sorption, von einer gewissen Schwingungszahl an, sehr schnell zu wachsen[1]) und veranlasst dadurch die Ausbildung einer nach Rot gelegenen scharfen Grenze der selektiven Absorption, was eben für einfachere Benzolderivate meistens charakteristisch ist[2]). Die Lignosulfosäure dagegen fängt erst bei weit längeren Wellenlängen merklich an zu absorbieren, und die Absorption wächst beinahe proportional der Schwingungszahl fast bis zum Bandenmaximum allmählich an.

In einer späteren Abhandlung[3]) berichten die Verfasser unter anderem über das Spektrum des monomeren und polymeren Coniferylalkohols, wobei sie auf die Ähnlichkeit aufmerksam machen, welche zwischen den Spektren des polymeren Alkohols und der Ligninsulfosäure hervortritt. Wenn man aber in Betracht zieht, dass die Untersuchung, wie die Verfasser selbst sagen, nach der primitiven Methode von Hartley und Baly ausgeführt worden ist, kann man aus den obenerwähnten Tatsachen selbstverständlich keine einigermassen bündigen Schlüsse ziehen. Nur aus quantitativen Untersuchungen über das Absorptionsspektrum von Ligninderivaten, die in möglichst schonender Weise dargestellt worden sind, kann man vielleicht Anzeichen finden, welchem Typus der Grundkörper des Lignins wahrscheinlich angehört.

B. Holmberg[4]) hat zuerst nachgewiesen, dass es durch mässiges Erhitzen von Holz mit salzsäurehaltigem Alkohol gelingt, Alkyllignine darzustellen. Sie scheinen, wie aus Untersuchungen von Hägglund und Urban[5]) hervorgeht, eine relativ kleine Teilchengrösse zu besitzen. Da diese Stoffe sich ziemlich leicht in Alkohol lösen, haben wir ihre Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht in diesem Lösungsmittel quantitativ geprüft. Ausser den Amylligninen von Fichte, Kiefer, Birke und Buche haben wir noch das Äthyl- und Methyllignin von Fichte untersucht. Zudem haben wir das Absorptionsspektrum von zwei mit Dimethylsulfat methylierten Amylligninen aus Fichte bzw. Buche, und die Absorption von Amyllignin in alkalischer Lösung ermittelt. Weiter wurde Lignosulfosäure in alkoholischer und die Calciumsalze der Säure in wässeriger Lösung untersucht. Auch die Absorption des Alkalilignins aus Fichte bzw. Birke wurde näher

[1]) Aus den Kurven lässt sich die Absorptionsgrenze auf ungefähr 3150 rez. Å schätzen. [2]) Klingstedt, Acta Acad. Aboensis, Math. et Physica **1924**. [3]) R. O. Herzog und A. Hillmer, Z. physiol. Ch. **168**, 117. 1927. [4]) B. Holmberg, Svensk kem. Tidskrift **37**, 189. 1925. [5]) E. Hägglund und H. Urban, Zellulosechemie **8**, 69. 1927. **9**, 49. 1928.

verfolgt. Um die Einheitlichkeit des Lignins auf spektroskopischem Wege zu untersuchen, haben wir schliesslich durch fraktioniertes Auflösen erhaltene Ligninpräparate auf ihre Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht geprüft.

Wie aus den Absorptionskurven[1]) zu sehen ist, verläuft die Absorption prinzipiell in ähnlicher Weise bei den verschiedenen Ligninderivaten bis ins äussere Ultraviolett. Im mittleren Teil des Spektrums tritt ein kontinuierlich verlaufendes, breites Band hervor, dessen Maximum wegen des ziemlich flachen Verlaufs, besonders bei den aus Laubholz dargestellten Alkylligninen, im Funkenspektrum als Lichtquelle, nicht sehr genau bestimmt werden kann. Bei bedeutend kürzeren Wellenlängen befindet sich noch ein Band, das von einer stark steigenden, allgemeinen Absorption überlagert wird und deshalb nicht vollständig hervortritt (Fig. 6). Diese Übereinstimmung zwischen den Spektren der verschiedenen Stoffe scheint anzuzeigen, dass sie alle ein gleichartiges Gerüst besitzen.

Nur die Absorptionskurven der beiden untersuchten Alkalilignine zeigen besonders im längerwelligen Ultraviolett einen abweichenden Verlauf (Fig. 4). Schon bei kleineren Frequenzen sind sie merklich weniger durchlässig als die entsprechenden Alkyllignine, und von etwa $\frac{1}{\lambda} = 3600$ steigt die Intensität der Absorption beträchtlich. Dadurch wird das längerwellige Band, welches allerdings als eine deutliche Inflexion hervortritt, von einer kontinuierlichen Absorption stark überlagert.

In der Tabelle 1 sind die etwaigen Lagen der Bandenmaxima, der entsprechende molekulare Extinktionskoeffizient und die jenseits der längerwelligen Banden befindlichen Minima verzeichnet.

Bei der Berechnung der Extinktionskoeffizienten, definiert durch $I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c d}$, haben wir auf Grund der Befunde von Hägglund und Urban[2]) für die Alkyllignine ein Molekulargewicht von 400 benutzt. Da die Teilchengrösse der amorphen Stoffe in der absorbierenden Lösung verschiedener Konzentration nicht gemessen worden ist und über die Homogenität der gelösten Phase keine genauere Kenntnis vorliegt, darf man wohl bei der Interpretation der spektralen

[1]) Als Abszisse haben wir die Wellenlänge in Å bzw. die Schwingungszahl in rez. Å, und als Ordinate für den längerwelligen Teil den Extinktionskoeffizienten, für das äussere Ultraviolett den Logarithmus dieses Koeffizienten aufgetragen.
[2]) E. Hägglund und H. Urban, Zellulosechemie 8, 69. 1927. 9, 49. 1928.

Tabelle 1.

Ligninderivate	Bande I Max. $\frac{1}{\lambda}$	Bande I Max. ε	Bande I Min. $\frac{1}{\lambda}$	Bande II Max. $\frac{1}{\lambda}$	Bande II Max. ε	Bande II Max. $\log \varepsilon$
Amyllignin, Fichte	3520	7500	3880	4260	16000	4·20
„ , Kiefer	3535	7500	3885	4260	16000	4·20
„ , Birke	3625	5000	3865	4275	18500	4·26
„ , Buche	3630	5000	3865	4300	18500	4·26
Äthyllignin, Fichte	3530	7550	3880	4250	17000	4·23
Methyllignin, „	3550	7650	3870	4250	16000	4·20
Lignosulfosäure, Fichte	3525	5500	3780	4275	18500	4·26
„ , nach HERZOG	3615	—	3850			
Lignosulfosaures *Ca*, Fichte	3535	5500	3800	4255	17500	4·24
„ „ , Birke	3625	4550	3830	4275	16500	4·22
Alkalilignin, Fichte	3400	7500				
„ , Birke	3525	10500				
„ , Roggenstroh nach HERZOG	3640	—	3900			
Methyliertes Amyllignin, Fichte	3530	9100	3850	4270	21000	4·32
„ „ , Buche	3630	5600	3830	4285	18500	4·26
Amyllignin in Alkali, Fichte	3475	7000	3725	4175	14700	4·16
„ , Fichte, 10 Minuten	3560	5950	3905			
„ , „ , 30 „	3560	6380	3875			
„ , „ , 6 Stunden	3560	8430	3850			
„ , Birke, 10 Minuten	3634	3200	3873			
„ , „ , 30 „	3646	3760	3856			
„ , „ , 6 Stunden	3630	5550	3831			
Coniferin nach HERZOG	3850	—	4150			
Coniferylalkohol nach HERZOG	3800	—	4100			
Polymerer Coniferylalkohol nach HERZOG	3675	—	3975			
Isoeugenol nach HERZOG	3850	—	4100			

Ergebnisse vorläufig kein allzu grosses Gewicht auf die berechneten Unterschiede in der Intensität der Absorption legen. Um einigermassen vergleichbare Absorptionskurven zu erhalten, wurde auch in den übrigen Fällen, wo über das Molekulargewicht nichts näheres bekannt ist, die obige Teilchengrösse bei den Konzentrationsberechnungen angewendet.

Bemerkenswert ist, dass einerseits die aus Nadelholz dargestellten Alkyllignine und Lignosulfosäure, andererseits die aus Laubholz erhaltenen Derivate übereinstimmend absorbieren. Der Unterschied zwischen den beiden Gruppen tritt sowohl hinsichtlich der Lage des

längerwelligen Bandes wie der Durchlässigkeit für das mittlere Ultraviolett (bis etwa $\lambda = 2500$ Å) deutlich zutage (Fig. 1 und 2). Auch bei grösseren Frequenzen liegt eine gewisse Verschiebung der Absorption vor, die stärker und regelmässiger ist, als eine nur durch Messfehler hervorgerufene Abweichung zu sein pflegt. Wenn man aber beachtet, dass die errechneten Intensitäten der Absorption unter anderen eine Funktion der Konzentration, d. h. der in der Rechnung gesetzten Teilchengrösse ist, so könnte es sein, dass der Unterschied in der Durchlässigkeit, so wie er augenscheinlich in dem flacheren Verlauf der Laubholzkurven zum Ausdruck kommt, gewissermassen nur auf eine Täuschung beruht. Nimmt man beispielsweise an, dass das Molekulargewicht des Amyllignins aus Birke nicht 400, sondern 575 ist, so bekommt man durch Umrechnung der Resultate eine Absorptionskurve, die sehr ähnlich derjenigen der Fichte verläuft (Fig. 2). Die Verschiebung der Banden bleibt allerdings hierbei bestehen. Wenn man jedoch diejenigen photographischen Aufnahmen näher beobachtet, die eine Serienaufnahme verschiedener Konzentrationen und Schichtdicken darstellen, so findet man, dass ein wahrer Unterschied in dem Verlauf der Absorption zwischen den Nadelholz- und Laubholzderivaten vorliegt. Dasselbe kann man auch betreffs der Spektren der Lignosulfosäuren feststellen, was aus den mitgeteilten Reproduktionen einiger spektraler Aufnahmen näher hervorgeht. Dieser Unterschied des ultravioletten Absorptionsspektrums ist so bedeutend, dass eine gewisse konstitutive Verschiedenheit unter den betreffenden Stoffen vorliegen muss. Diese Verschiedenheit tritt gewissermassen auch im Alkoxylgehalt der entsprechenden Derivate hervor (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Ligninderivate	Alkoxyl (als CH_3O) %	Methoxyl %	Pentoxyl bzw. Äthoxyl %	Ausgelöste Holzmenge %
Amyllignin, Fichte	17·3	11·6	15·9	43·8
„ , Kiefer	17·5	12·2	15·0	43·3
„ , Birke	23·4	16·5	19·2	52·6
„ , Buche	23·9	17·2	18·8	48·8
Äthyllignin, Fichte	18·4	14·4	5·9	29·2
Methyllignin, „	20·9	20·9	—	30·6
Methyliertes Amyllignin:				
Fichte	26·6	21·5	14·1	—
Buche	30·8	24·7	17·1	—

Die Verschiedenheit der im Typus ähnlichen Spektren mag am einfachsten dadurch erklärt werden, dass die Seitengruppen des in dem Grundkörper enthaltenen Ringsystems wohl nicht ganz identisch sind. Für die Absorption sollte es gleichgültig sein, welche Alkylgruppe eingeführt wird, da die gesättigten Radikale im zugänglichen Ultraviolett keine wesentlichen spektralen Veränderungen veranlassen.

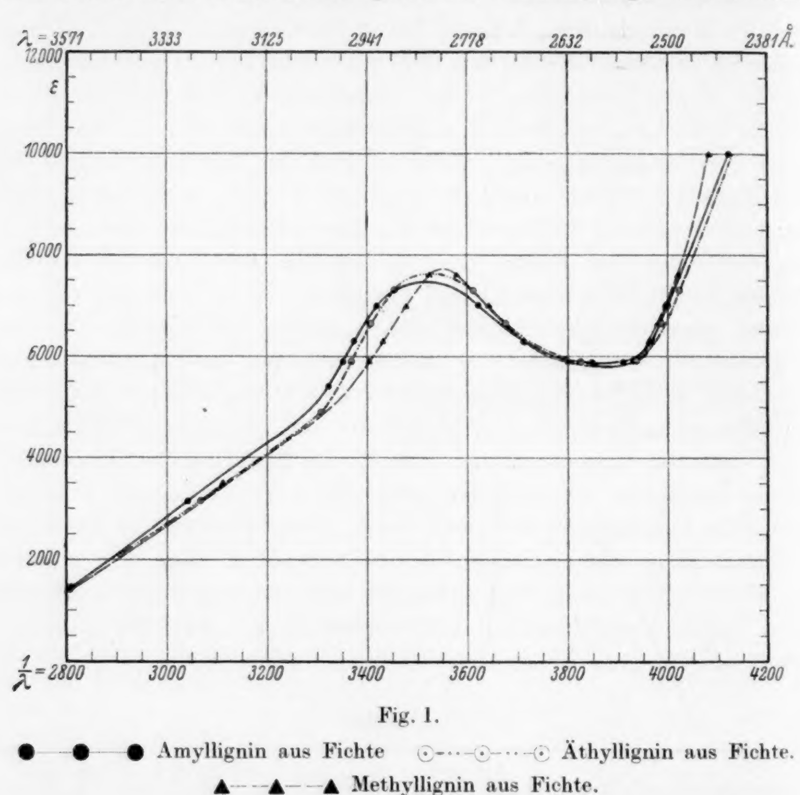


Fig. 1.

● —— ● —— ● Amyllignin aus Fichte ⊙-··-⊙-··-⊙ Äthyllignin aus Fichte.
▲— —▲— —▲ Methyllignin aus Fichte.

Mit dieser Voraussetzung stehen unsere Ergebnisse in gutem Einklang: die Absorption des Amyl-, Äthyl- und Methyllignins aus Fichte ist fast identisch (Fig. 1).

Zwar sollte der durch die verschiedene Grösse der Alkylgruppen bedingte Unterschied im Molekulargewicht, der Berechnungsweise zufolge, eine nicht ganz unbeträchtliche Differenz in der Intensität der Absorption zum Vorschein kommen lassen. Wenn man z. B. voraussetzt, dass das Methyl- und Amyllignin bis auf eine Alkylgruppe

sonst ganz gleich gebaut sind, so findet man auf Grund der im entsprechenden Mass reduzierten Molgrösse durch eine einfache Umrechnung, dass der molare Extinktionskoeffizient des Methyllignins im Maximum nicht 7650, sondern etwa 6600 sein sollte. Dass der erwartete Intensitätsunterschied nicht hervortritt, mag am wahrscheinlichsten daran liegen, dass die Teilchengrösse des Methyl- und auch

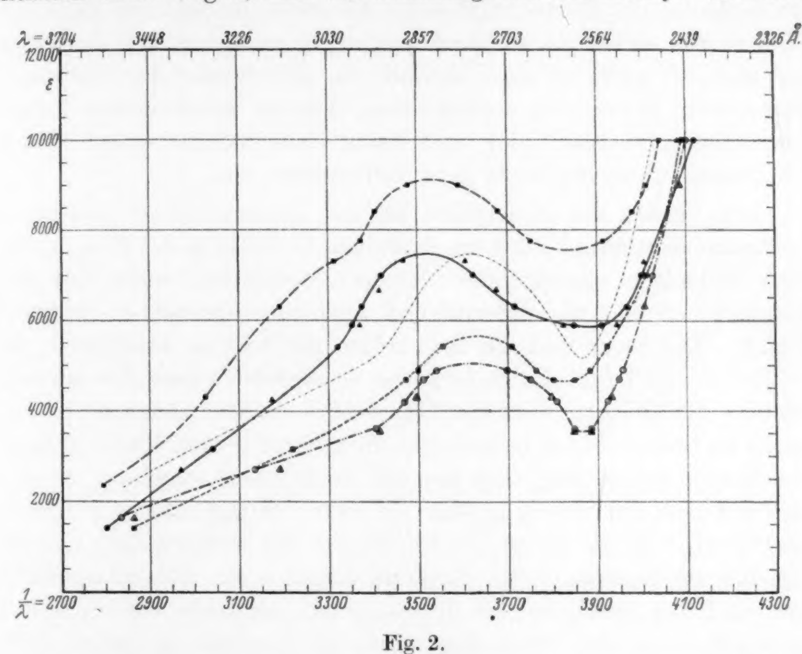


Fig. 2.

●—●—● Amyllignin aus Fichte ▲ ▲ ▲ Amyllignin aus Kiefer
■— —■— Methyliertes Amyllignin aus Fichte ⊙- · · -⊙— Amyllignin aus Birke
△ △ △ Amyllignin aus Buche ⊡- - -⊡- - Methyliertes Amyllignin aus Buche
- - - - - - Umgerechnete Kurve für Amyllignin aus Birke (Molekulargewicht 575).

des Äthyllignins im Verhältnis zum Amyllignin etwas grösser ist, als berechnet werden kann. Der Unterschied im Alkoxylgehalt scheint eine derartige Auffassung zu stützen.

Bemerkenswert ist, dass die Methylierung des Amyllignins nicht den typischen Verlauf der Absorption verändert (Fig. 2). Nur eine Erhöhung des Absorptionskoeffizienten kommt deutlich zum Vorschein. Diese Steigerung lässt sich am einfachsten dadurch erklären, dass mit einer zu kleinen absorbierenden Teilchengrösse gerechnet worden ist. Wenn man annimmt, dass die ursprünglichen und die

methylierten Stoffe einen gleich stark absorbierenden Kern enthalten und betreffs der Teilchengrösse nur durch einige Alkoxylgruppen, die keine ausgeprägte Absorption erzeugen, voneinander abweichen, so kann man unter der Voraussetzung, dass das Amyllignin ein Molgewicht von 400 hat, leicht die Teilchengrösse der methylierten Derivate berechnen. Man findet so für das Derivat aus Fichte etwa 490, für dasjenige der Buche rund 440. Es würde im ersteren Falle den Eintritt von sechs, im letzteren denjenigen von drei Methylgruppen bedeuten. Vergleicht man hiermit die Ergebnisse der Methoxylbestimmung (Tabelle 2), so sieht man, dass sie auf denselben Unterschied zwischen den Nadel- und Laubholzderivaten deuten, obwohl die Übereinstimmung nicht ganz vollkommen ist.

Der Verlauf der Absorption bei der Lignosulfosäure und deren *Ca*-Salzen zeigt entschieden an, dass diese Derivate in der Hauptsache noch diejenigen ungesättigten Gruppen enthalten, welche bei den Alkylligninen die charakteristische selektive Absorption bedingen (Fig. 3). Die Säure und das Salz zeigen gleichartige Absorption, die bei Nadel- und Laubholz wieder etwas verschieden auszufallen scheint. Da über die Teilchengrösse der Lignosulfosäure sehr abweichende Angaben zu finden sind[1]), haben wir, um leichter vergleichbare Absorptionskurven zu erhalten, auch hier mit der Zahl 400 gerechnet. Nimmt man wie oben inzwischen an, dass die Säure einen Kern mit gleicher Absorption wie derjenige des Amyllignins aus Fichte besitzt, so lässt sich für die Sulfosäure des Fichtenholzlignins ein Molekulargewicht von rund 550 berechnen, für die Säure aus der Birke ein bedeutend niedrigeres Gewicht. Diese Ergebnisse der Berechnung stehen nicht gut mit dem, was man über die Teilchengrösse der Lignosulfosäuren weiss, im Einklang. Da die Teilchengrösse der Sulfosäure wahrscheinlich bedeutend grösser als die errechneten Werte sein muss, scheint es uns sehr wohl möglich, dass die Sulfosäure tatsächlich schwächer als die alkylierten Ligninderivate absorbiert, d. h.: sie ist weniger ungesättigt als jene. Diese Schlussfolgerung, die wir aus dem spektralen Verhalten der untersuchten Stoffe glauben ziehen zu können, steht mit der heutigen Auffassung über die Entstehung der Lignosulfosäure in guter Übereinstimmung.

Die bei den Alkaliligninen im mittleren und äusseren Ultraviolett stark hervortretende allgemeine Absorption gibt den Spektren dieser

---

[1]) Vgl. z. B. HÄGGLUND, Holzchemie, S. 112.

Derivate ein von den übrigen Verbindungen verhältnismässig verschiedenes Aussehen (Fig. 4). Immerhin scheint die deutlich ausgeprägte Inflexion anzuzeigen, dass auch sie im mittleren Ultraviolett eine durch Überlagerung verdeckte selektive Absorption besitzt, die mit derjenigen Absorption korrespondiert, welche bei den übrigen Derivaten so deutlich hervortritt. Wenn die dargestellten

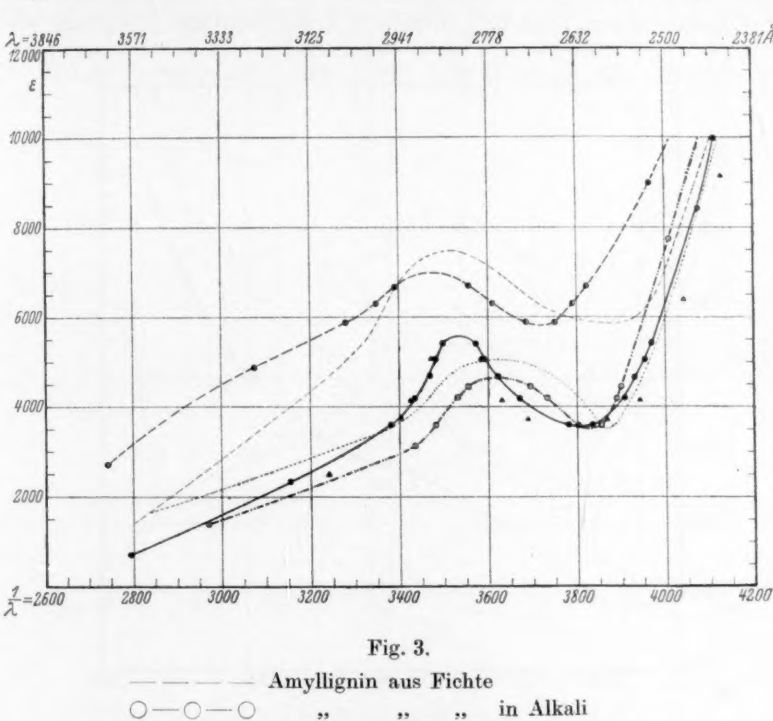


Fig. 3.

——— Amyllignin aus Fichte
○—○—○ „ „ „ in Alkali
●———● *Ca*-Salz der Lignosulfosäure aus Fichte
▲ ▲ ▲ Lignosulfosäure aus Fichte
- - - - - - - - Amyllignin aus Birke
⊙-··-⊙-·· *Ca*-Salz der Lignosulfosäure aus Birke.

Alkalilignine tatsächlich einheitliche Stoffe sind, würde dies besagen, dass sie noch diejenige chromophore Gruppe enthalten, welche bei den anderen untersuchten Derivaten das Absorptionsband erzeugen, obwohl sie sonst ziemlich verschieden konstituiert sein müssen. Durch ausgedehntere Untersuchungen über die Absorption der Alkalilignine sollte man entscheiden können, ob sie homogene Stoffe oder vielleicht Gemische sind.

Wenn man durch Kochen mit salzsaurem Amylalkohol dem Holzmehl das Lignin fraktionsweise entzieht, so bekommt man sowohl aus Nadel- wie aus Laubholz Amyllignine, die qualitativ übereinstimmend absorbieren (Fig. 5). Quantitativ erscheint insofern eine Verschiedenheit in der Absorption, als die durch kurzes Kochen gewonnenen Fraktionen bedeutend schwächer als die letzte Fraktion absorbieren, unter der Voraussetzung, dass mit derselben Teilchengrösse gerechnet wird.

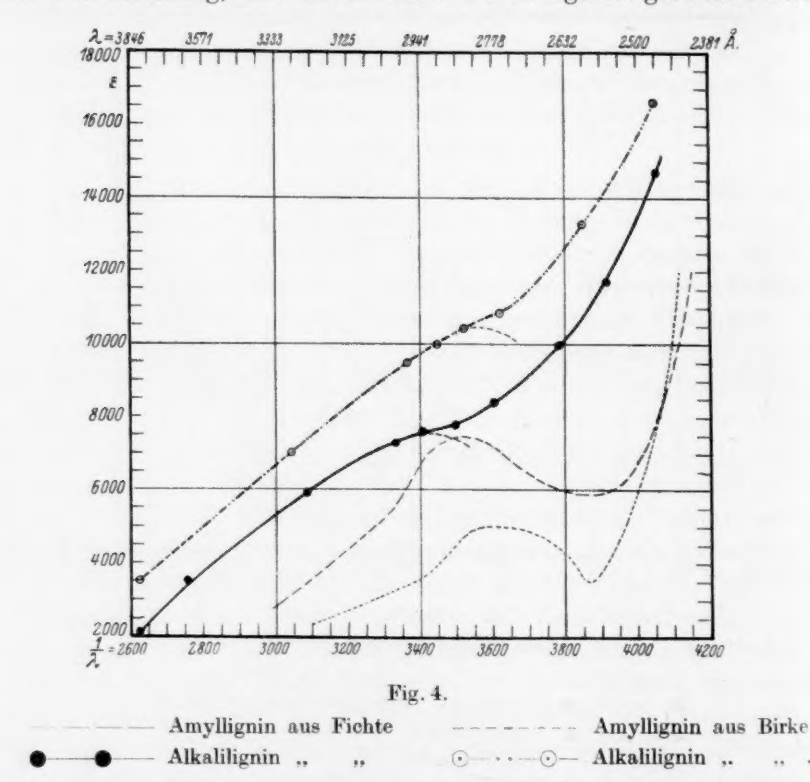


Fig. 4.

——— Amyllignin aus Fichte - - - - - - - Amyllignin aus Birke
●——●— Alkalilignin „ „ ⊙ · · · ⊙— Alkalilignin „ „ .

Die Abweichungen in der Intensität könnte man vielleicht geneigt sein darauf zurückzuführen, dass die Fraktionen Gemische aus einem stark selektiv und einem kaum oder schwach absorbierenden Anteil sind, und dass die letzte Fraktion verhältnismässig mehr von dem selektiv absorbierenden Stoff enthält. Da die qualitative Übereinstimmung unter den Spektren der verschiedenen Fraktionen jedoch so gross ist, scheint uns eine solche Annahme kaum plausibel. Der Unterschied in der errechneten Intensität deutet eher auf einen Unterschied in

der Teilchengrösse hin. Wenn man z. B. annimmt, dass die letzte Fraktion ein Molekulargewicht von etwa 400 besitzt, und dass die ersten Fraktionen einen Stoff enthalten, der mit dem zuletzt ausgezogenen Derivat im grossen und ganzen übereinstimmt, durch Unterschiede in einigen nicht selektiv absorbierenden Seitengruppen des chromophoren Kerns aber gewissermassen abweicht, so lässt sich be-

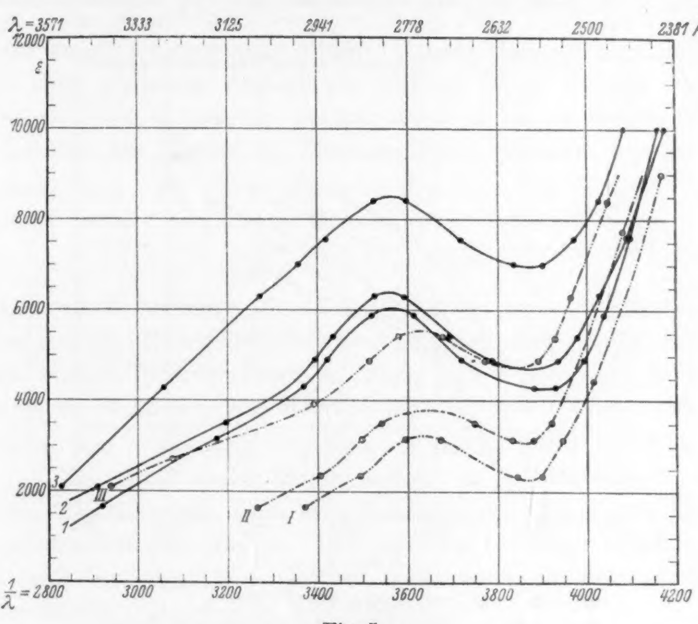


Fig. 5.

1.	Amyllignin	aus	Fichte	nach	10 Min.
2.	„	„	„	„	30 „
3.	„	„	„	„	6 Std.
I.	„	„	Birke	„	10 Min.
II.	„	„	„	„	30 „
III.	„	„	„	„	6 Std.

rechnen, wie viel kleiner die Teilchengrösse der ersten Fraktionen etwa ist. Man findet so für die erste Fraktion bei der Fichte rund 330 und für die Birke etwa 270. Natürlich kann sich die Sache auch gerade umgekehrt verhalten. Nur eine zuverlässige Bestimmung der Teilchengrösse kann hier eine Entscheidung bringen.

Durch die quantitative Untersuchung des Spektrums haben wir jedenfalls nachgewiesen, dass die selektive Absorption verhältnismässig

stark ist. Auch wenn man den molekularen Extinktionskoeffizienten mit einer absorbierenden Teilchengrösse von nur 200 berechnen würde, was der Grössenordnung nach einem Derivat des Coniferylalkohols oder Coniferylaldehyds entspricht, so bekäme man dennoch schon für das erste Maximum einen recht hohen Wert der Intensität. Diese Tatsache scheint einen rein aliphatischen Charakter für das Lignin auszuschliessen. Sie lässt sich am einfachsten aus der Annahme erklären,

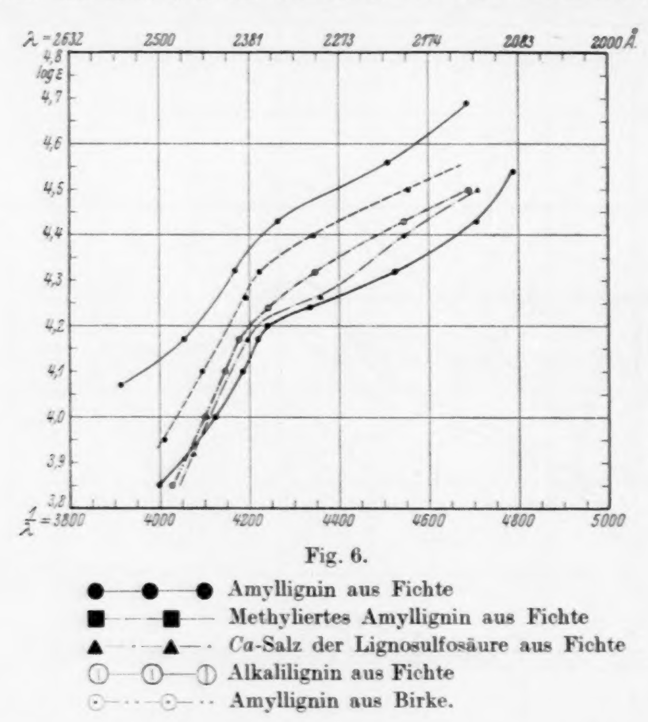


Fig. 6.

●——●——● Amyllignin aus Fichte
■— — —■— Methyliertes Amyllignin aus Fichte
▲ · — · ▲— · *Ca*-Salz der Lignosulfosäure aus Fichte
◐——◐——◐ Alkalilignin aus Fichte
⊙— · · —⊙— · · Amyllignin aus Birke.

dass der Grundkörper des Lignins wenigstens einen aromatischen Ring enthält. Für die aromatische Natur des Lignins sprechen ja auch der hohe Brechungsindex und verschiedene chemische Eigenschaften[1]).

Indes muss bemerkt werden, dass eventuell auch andere carbooder heterocyclische Ringsysteme in Frage kommen können. Dass die Ringe oder ihre Seitenketten Doppelbindungen enthalten müssen, wird durch das Vorhandensein des hohen kurzwelligen Bandes fest-

[1]) K. Freudenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1554. 1929.

gelegt[1]). Das Auftreten des starken längerwelligen Bandes lässt wohl bei dieser Annahme kaum eine andere Interpretation zu, als dass wenigstens irgendeiner von den Ringen verhältnismässig ungesättigt ist, es sei denn, dass er konjugierte Doppelbindungen, wie z. B. der Furanring enthält, oder eher vielleicht chinoide Struktur besitzt.

Aus den ultravioletten Absorptionsspektren der Ligninderivate können weitergehende Schlüsse über die Struktur möglicherweise dann gemacht werden, wenn quantitative Untersuchungen über das Verhalten einer grösseren Anzahl von Stoffen dieser Gruppe und von solchen chemisch definierten Verbindungen vorliegen, welche mit der Konstitution des Lignins in Zusammenhang gebracht worden sind.

Nachtrag: Als wahrscheinliche Formulierung der Alkyllignine schlägt KLASON[2]) neulich die Formel eines Halbacetals vor:

$$C_{30}H_{32}O_9(OH).O\text{-Alkyl}.$$

Dies würde bedeuten, dass bei der Alkoholyse von Holz Derivate von trimerem Coniferinaldehyd gebildet werden. Wir behalten uns die nähere Prüfung dieser Annahme vor, welche wenigstens den qualitativen Befunden von HERZOG nicht gerade widerspricht.

Wenn die Auffassung von KLASON richtig wäre, hätte man bei dem Amyllignin mit einem Molekulargewicht von 640 anstatt 400 zu rechnen. Dabei würde man selbstverständlich einen grösseren Absorptionskoeffizienten finden. Die von uns benutzte Teilchengrösse nähert sich derjenigen eines dimeren Halbacetals, für welches man bei entsprechender Alkylgruppe 462 berechnet.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Herrn stud. chem. OLE LUND.)

Die meisten Substanzen haben wir in wasserfreier alkoholischer Lösung untersucht. Der als Lösungsmittel angewendete 96%ige Alkohol wurde sorgfältig von absorbierenden Verunreinigungen befreit und über gebranntem Kalk entwässert[3]). Da der Alkohol jedoch im äussersten Ultraviolett wenigstens bei etwas grösseren Schichtdicken eine nicht ganz unbedeutende Eigenabsorption besitzt, haben wir die grösste Verdünnung auch mit reinem Wasser vorgenommen und zur Kontrolle die so erhaltene Lösung spektrographisch untersucht. Das

[1]) V. HENRI, Etudes de Photochimie, S. 172. Paris 1919. [2]) P. KLASON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1983. 1930. [3]) Vgl. KLINGSTEDT, loc. cit.

Ca-Salz der Lignosulfosäure haben wir in destilliertem Wasser, die Alkalilignine in verdünnter, etwa 0·01 norm. Natronlauge untersucht.

Die Absorptionsspektren wurden nach der quantitativen Methode von V. HENRI[1]) ermittelt. Als Lichtquelle für den Quarzspektrographen (Hilger E 31) benutzten wir den kondensierten *Fe-Cd-* und *Cu-Cu*-Funken. Der Extinktionskoeffizient wurde aus der Gleichung

$$\varepsilon = \frac{k}{c \cdot d} \log \frac{t_1}{t_0}$$

berechnet, wobei c die molare Konzentration, d die Schichtdicke in Zentimeter, t_0 die Expositionszeit des Lösungsmittels und t_1 die Expositionszeit der Lösung bezeichnet; k ist die Schwärzungskonstante der photographischen Platte.

Darstellung der Alkyllignine.

50 g Fichtenholzmehl (Picea excelsa), das mit Aceton ausgekocht worden war, wurde mit 500 cm³ Isoamylalkohol und 5 cm³ konzentrierter Salzsäure am Rückflusskühler 1 Stunde gekocht. Vom Holz (absolut trocken) waren in dieser Zeit 43·8 % in Lösung gegangen. Die Lösung wurde filtriert, die Salzsäure mit Wasser ausgeschüttelt und der Alkohol im Vakuum bei 55° bis 60° abdestilliert. Aus dem Rückstand nahmen wir das Amyllignin in 2 %iger Natronlauge auf und gossen die alkalische Lösung in kalte 1 %ige Salzsäure ein. Das ausgefällte Ligninpräparat wurde sodann in Eisessig gelöst und durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Diese Operation wiederholten wir drei- bis fünfmal, bis das saure Filtrat farblos ablief.

Die Alkoxylbestimmung mit Silbernitrat ergab 17·27 % als Methoxyl berechnet. Durch die Methoxylbestimmung mit Trimethylamin erhielten wir 11·60 %. Für den Pentoxylgehalt berechnet man hieraus 15·9 %. Die übrigen Amyllignine wurden in ähnlicher Weise dargestellt. Vom Holzmehl der Kiefer (Pinus silvestris) lösten sich 43·3 %, von dem der Birke (Betula alba) 52·6 % und von demjenigen der Buche (Fagus silvatica) 48·8 %. Das Ligninpräparat der Kiefer enthielt 17·51 % Alkoxyl, 12·17 % Methoxyl und also 15 % Pentoxyl, dasjenige der Birke 23·37 % Alkoxyl, 16·54 % Methoxyl und 19·18 % Pentoxyl, das der Buche 23·93 % Alkoxyl, 17·23 % Methoxyl und somit 18·81 % Pentoxyl.

[1]) Vgl. z. B. Photochimie.

Das Äthyllignin wurde in entsprechender Weise dargestellt. Als wir 50 g Holzmehl, 500 cm³ 96 % igen Alkohol und 40 cm³ konzentrierte Salzsäure 9 Stunden kochten, gingen 29·2 % vom Fichtenholz in Lösung. Die filtrierte Lösung wurde mit Soda neutralisiert, nach erneutem Filtrieren im Vakuum eingeengt und in obenerwähnter Weise weiter bearbeitet. Der Äthoxylgehalt machte 5·85 %, das Methoxyl 14·4 % aus.

Auch das Methyllignin aus Fichte wurde in entsprechender Weise dargestellt, die Kochzeit aber bis auf 50 Stunden verlängert. Es lösten sich dabei 30·6 % der Holzmenge. Die Methoxylbestimmung ergab 20·87 %.

Darstellung der Lignosulfosäure.

Zur Darstellung der Sulfosäuren wurde Salzsäurelignin verwendet, das wir in folgender Weise aus dem trockenen, mit Aceton ausgezogenen Holzmehl erhielten. Das Holz wurde mit hochkonzentrierter Salzsäure im Verhältnis 1:5 versetzt und bei niedriger Temperatur 2 bis 4 Stunden stehen gelassen. Der ungelöste Rückstand wurde abfiltriert, mit konzentrierter Salzsäure und Wasser gewaschen und schliesslich zwei- bis dreimal mit Wasser ausgekocht. Danach erfolgte eine 10stündige Hydrolyse durch Kochen mit 3 % iger Schwefelsäure. Der Rückstand wurde 6 Stunden mit Aceton gekocht und im Vakuum getrocknet.

Aus Fichtenholz isoliertes Salzsäurelignin wurde mit einer Lösung von 7 % Schwefeldioxyd in Wasser 48 Stunden in geschlossenem Rohr bei 90° erhitzt. Von dem Lignin, welches 10 % des Lösungsgewichts ausmachte, ging ungefähr $^1/_{10}$ in Lösung. Die Lösung wurde filtriert und die unverbrauchte schweflige Säure auf dem Wasserbad abgetrieben. Die eingeengte Lösung neutralisierten wir mit Bleicarbonat. Nach dem Entfernen des Bleisulfats wurde das in Lösung gegangene Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat wurde im Vakuum bei 55° eingedampft, die Lignosulfosäure mit absolutem Alkohol ausgelöst und aus der alkoholischen Lösung mit Äther gefällt.

Das Präparat enthielt 8·9 % Schwefel und 0·3 % Aschenbestandteile.

Um das *Ca*-Salz der Lignosulfosäure darzustellen, wurden 2 g Salzsäurelignin mit 1·5 g Calciumoxyd und 7·6 g Schwefeldioxyd in 150 cm³ Wasser während 35 Stunden unter Druck erhitzt. Dabei stieg die Temperatur allmählich und war während der letzten 8 Stunden etwa 135° C. Das Lignin ging fast vollständig in Lösung. Die über-

schüssige schweflige Säure wurde auf dem Wasserbad verdampft und die Lösung schliesslich mit etwas Calciumcarbonat vollständig neutralisiert. Die filtrierte und zweckmässig verdünnte Lösung wurde zu den Absorptionsmessungen benutzt. In ganz derselben Weise stellten wir die Lösung des lignosulfosauren Calciums der Birke dar.

Darstellung der Alkalilignine.

3·15 g Salzsäurelignin aus Fichte bzw. Birke wurden mit 16·5 g Natron in 180 cm³ Wasser unter Druck erhitzt. Die Erhitzungsdauer war 12 Stunden, wobei die Temperatur während den ersten 3 Stunden schnell erhöht wurde und während den folgenden 9 Stunden 157° bis 160° ausmachte. Das Lignin löste sich vollständig und wurde aus der Lösung durch Salzsäure ausgefällt. Zur Reinigung wurde das Präparat zweimal in Aceton gelöst und durch Wasser niedergeschlagen.

Darstellung methylierter Amyllignine.

2·65 g Amyllignin aus Fichte bzw. Buche wurden in der Weise methyliert, dass wir das Ligninpräparat in Kalilauge lösten (50 g *KOH* in 100 cm³ Wasser) und zu der gut gekühlten Lösung allmählich 100 cm³ Dimethylsulfat zutropften. Nach 13 Stunden hatte sich das pulverförmige Lignin in ein dunkelbraunes Öl umgewandelt. Das Öl löste sich leicht in Aceton. Bei der Zugabe von Wasser schlug sich das methylierte Lignin als eine hellgelbe, flockige Fällung nieder. Das Präparat wurde durch eine ähnliche Umfällung gereinigt.

Das Präparat aus Fichte enthielt 26·56 % Alkoxyl, 21·52 % Methoxyl, und somit 14·14 % Pentoxyl, dasjenige aus Buche 30·82 % Alkoxyl, 24·73 % Methoxyl und 17·1 % Pentoxyl.

Darstellung des Amyllignins durch fraktionierte Extraktion des Holzes.

(Mitbearbeitet von Herrn Dipl.-Ing. T. Johnson.)

30 g mit Aceton ausgekochtes Holzmehl aus Fichte bzw. Birke wurden in 300 cm³ Amylalkohol, der mit 3 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt worden war, 10 Minuten gekocht. Der Rückstand wurde abfiltriert und mit etwas Amylalkohol gewaschen. Nach Zugabe von 250 cm³ Amylalkohol und 2·5 % konzentrierter Säure wurde das einmal behandelte Holzmehl 30 Minuten weiter gekocht. Den hierbei erhaltenen Rückstand kochten wir nach ähnlichem Waschen noch einmal mit salzsäurehaltigem Amylalkohol, und zwar während etwa 6 Stunden. Nach der dritten Kochung blieb aus dem Holzmehl

der Fichte 10·55 g, aus dem der Birke 11·25 g oder also rund 36 % übrig.

Aus den Lösungen wurde der Alkohol im Vakuum entfernt. Den Rückstand lösten wir in 0·5 norm. Natronlauge auf und schlugen ihn durch eine grosse Menge salzsauren Wassers von neuem nieder. Der Niederschlag wurde in Essigsäure gelöst und hieraus mit Wasser ausgefällt. Diese Umfällung wiederholten wir zweimal. Der Rückstand wurde mit destilliertem Wasser rein gewaschen und in der Vakuumpistole über Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei den verschiedenen Extraktionen wurden folgende Ausbeuten reiner Substanz erhalten:

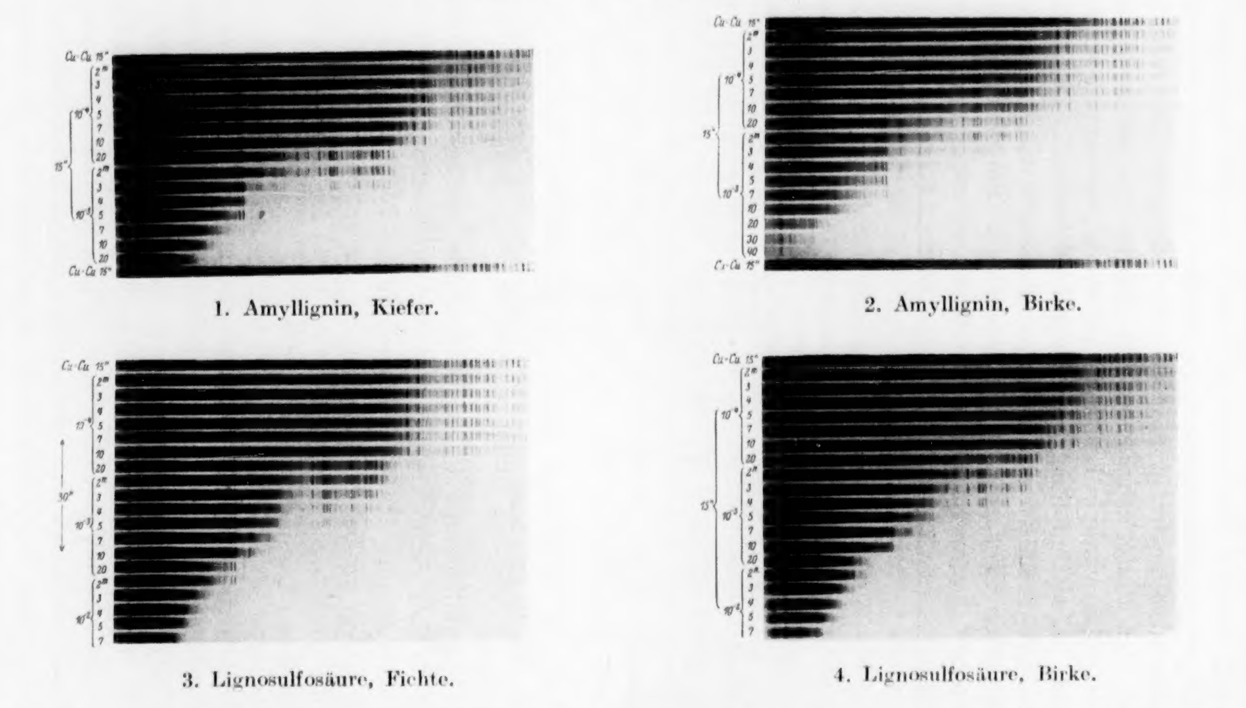
	Fichtenholzmehl			Birkenholzmehl		
	Gramm	Proz. des Holzgewichtes	Proz. der ursprüngl. Ligninmenge	Gramm	Proz. des Holzgewichtes	Proz. der ursprüngl. Ligninmenge
10 Minuten	1·00	3·3	11·7	1·25	4·2	20·8
30 „	3·55	11·8	41·5	2·50	8·3	41·6
6 Stunden	1·55	5·2	18·0	0·80	2·7	13·3
			71·2			75·7
Rückstand	10·55	35·0		11·25	38·0	
	16·55	55·3		15·80	53·2	

Bei der Berechnung haben wir angenommen, dass der Ligningehalt des Fichtenholzes 28·5 % [1]), derjenige des Birkenholzes 20 % [2]) ausmachte.

In dem Rückstand des Fichtenholzes wurde der Ligningehalt durch 64 %ige Schwefelsäure nach KLASON bestimmt [3]). Wir fanden 12·1 %, was rund 15 % der ursprünglichen Ligninmenge ausmacht. Somit haben wir bei der Aufarbeitung der verschiedenen Fraktionen und des Rückstands etwa 86 % (71·2 + 15 %) des im Ausgangsmaterial vorhandenen Lignins erfassen können.

[1]) E. HÄGGLUND und T. JOHNSON, Zellst. u. Pap. **7**, 49. 1927. [2]) C. G. SCHWALBE und E. BECKER, Z. angew. Ch. **32**, 229. 1919. [3]) HÄGGLUND, Holzchemie, S. 148. Leipzig 1928.

Vergleichbare Übersichtsaufnahmen der Absorptionsspektren einiger Ligninderivate aus Nadel- und Laubholz.



1. Amyllignin, Kiefer.

2. Amyllignin, Birke.

3. Lignosulfosäure, Fichte.

4. Lignosulfosäure, Birke.

Die Schichtdicke ist in Millimeter, die Expositionszeit in Sekunden und die Konzentration in Mol pro Liter angegeben.

Berichtigung zu der Arbeit „Zur Erklärung des elektrokapillaren Becquerel-Phänomens".

Von

H. Freundlich und K. Söllner.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 20. 12. 30.)

Die Bedingung für die Abscheidung des Metalls beim BECQUEREL-Phänomen ist nur ein positiver Wert der Zersetzungsspannung, wenn man von der Annahme eines Kreisstromes ausgeht, der in der einen Richtung durch die Salzlösung, in der anderen durch die metallisch leitende Membransubstanz geht.

In unserer unter dem obigen Titel in dieser Zeitschrift[1]) erschienenen Arbeit finden sich einige Unrichtigkeiten, auf die wir wesentlich durch Herrn J. BIKERMAN aufmerksam gemacht wurden. Unserer Auffassung nach besteht das Wesen des BECQUEREL-Phänomens darin, dass in der unter den Versuchsbedingungen entstehenden Niederschlagsmembran Kreisströme fliessen: In der einen Richtung durch die die Poren der Membran erfüllenden Salzlösung, in der anderen durch die metallisch oder halbmetallisch leitende Membransubstanz selbst, wobei an der kathodischen Seite des Niederschlags Metall in kompakter Form abgeschieden wird. Diese an WIEDEMANN[2]) und BRAUN anknüpfende Auffassung halten wir weiterhin für zutreffend. Die Bedingungen, unter denen dies stattfindet, sind aber zu berichtigen. Es kommt nicht auf eine vorhandene treibende EMK und eine Zersetzungsspannung an; die richtige Betrachtung hingegen ist die folgende: Wie aus der Spannungsreihe zu entnehmen ist, muss sich in einer Anordnung folgender Art $\underset{\mathrm{I}}{Pt} \mid AgNO_3 \mid KNO_3 \mid Na_2S \mid \underset{\mathrm{II}}{Pt}$ an der Elektrode I Silber in metallischer Form abscheiden, während bei II S'' entladen und im Na_2S zu Polysulfid gelöst wird. In allen Fällen, in denen die Zersetzungsspannung E, berechnet nach der Formel $E = \varepsilon_K - \varepsilon_A$ (ε_K bzw. ε_A sind die Werte der Zersetzungsspannung von Kation und Anion für die Versuchskonzentration), positiv ist, tritt bei Anwesenheit einer metallischen Verbindung freiwillige Metall-

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **138**, 349. 1928. [2]) WIEDEMANN, Die Lehre von der Elektrizität, Bd. II, S. 623. Vgl. auch WI. OSTWALD, Z. physikal. Ch. **6**, 71. 1890.

abscheidung ein. Im Falle des Becquerel-Phänomens übernimmt der gebildete metallische leitende Niederschlag die Rolle der Platinelektroden, und es tritt, abgesehen von eventuell sekundären, den Vorgang höchstens fördernden Elektrodenprozessen, unter den gleichen Bedingungen wie oben Metallabscheidung ein. Die zahlenmässige Bestätigung ist in Tabelle 1 (für 1 norm. Lösung) enthalten, die an Stelle der Tabellen 1 und 2 der oben genannten Abhandlung tritt.

Tabelle 1.

Lösungspaar	ε_K in Volt	ε_A in Volt	E in Volt
$AgNO_3$ — Na_2S	+ 0·80	— 0·55	+ 1·35
$HgCl_2$ — Na_2S	+ 0·86	— 0·55	+ 1·41
$CuSO_4$ — Na_2S	+ 0·34	— 0·55	+ 0·89
Pb-acetat — Na_2S	— 0·12	— 0·55	+ 0·43
$NiCl_2$ — Na_2S	— 0·22	— 0·55	+ 0·33
$CoCl_2$ — Na_2S	— 0·29	— 0·55	+ 0·26
$FeSO_4$ — Na_2S	— 0·40	— 0·55	+ 0·15

Im engen Zusammenhang mit dem eben berichtigten Irrtum stand die Annahme über die Möglichkeit der Abscheidung von Sauerstoff an Stelle von Schwefel. Auch dies erscheint in Tabelle 1 berichtigt.

Bücherschau.

Biokatalysatoren, von Hans v. Euler. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. W. Herz, Breslau. 68 Seiten. Ferdinand Enke, Stuttgart 1930. Preis geh. M. 6.—.

Hans v. Eulers Nobelpreisvortrag liegt hier in erweiterter Form vor. Die kurze Monographie will ein vollständiges Bild vom Stand und von den Zielen der Forschungen der Eulerschen Schule geben; sie vermittelt aber darüber hinaus einen Überblick über die ganze moderne Enzymforschung, deren Ergebnisse ja zu einem grossen Teil aus dem Eulerschen Institut stammen. Die Darstellung der Gärungsvorgänge, besonders der Phosphorylierungsphasen der alkoholischen Gärung bzw. der Glykolyse findet sich hier in klarer, kurzer Form unter Berücksichtigung der neuesten Ergebnisse. Eulers Arbeiten über *Co*-Cymase und den „Faktor *Z*" der Hefe werden zusammenfassend geschildert; ein Kapitel über biologische Oxydationskatalyse schliesst sich daran an. In einem zweiten Abschnitt wird über die Arbeiten, die der Aufklärung des Mechanismus der Enzymwirkung dienen, berichtet. Die Hemmungen von Enzymreaktionen durch Spaltprodukte des Substrats einerseits, wie das quantitative Studium von Enzymvergiftungen andererseits, führten Euler zu der Auffindung spezifischer reaktionsvermittelnder Gruppen im Enzymmolekül und im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen zur Aufstellung seiner bekannten „Zwei-Affinitätstheorie"; die Spaltung eines hydrolysierbaren Substrats wird danach durch zwei Bindungs- bzw. Reaktionszentren des reaktionsvermittelnden Moleküls bedingt. Diese Theorie, am Beispiel der Saccharase ausgebildet, hat neuerdings auf dem Gebiet der Peptidasen eine bedeutende Stütze erhalten.

Das biologische Ziel seiner Arbeiten sieht Euler darin, die Erfahrungen der Enzymchemie zur Lösung anderer biologischer Probleme anzuwenden. Besonders den Biologen und Mediziner werden die angeführten Arbeiten des Verfassers auf dem Gebiet der Immunitätsforschung, der Vererbung und der Entwicklungslehre interessieren und anregen. *A. Schäffner.*

Physikalisch-chemisches Praktikum, von Dr. August Leonard Bernoulli. 147 Seiten. Ferdinand Enke, Stuttgart 1930.

Das Buch soll „einen nach wohlerwogenen pädagogischen Gesichtspunkten aufgebauten vollständigen Lehrgang der physikalischen Chemie im Geist der modernen Arbeitsschule darstellen" und „zum Selbststudium oder als kurzes Repetitorium" verwendbar sein. Es bringt ausser den üblichsten Praktikumsversuchen einige hübsche Experimente zur Stöchiometrie der Gase und in besonderer Ausführlichkeit die Kinetik einfacher nichtumkehrbarer Lösungsreaktionen, Viscositätsmessungen, colorimetrische und polarimetrische Analysen, präparative Elektrochemie und Versuche über Viscosekunstseide. Dagegen vermisste ich unter anderem Versuche über Refraktion, elektrolytische Überführung und Zersetzungsspannung.

Als Lehrgang scheint das Buch mir vor allem wegen einer grösseren Zahl missverständlicher Darstellungen nicht geeignet zu sein.

Ich greife die folgenden, mir besonders bedenklich erscheinenden Beispiele heraus:

Die „zu gewinnende virtuelle osmotische Arbeit“ beim Auflösen von 1 Mol Substanz in reinem Lösungsmittel zu einer verdünnten ungesättigten Lösung soll gleich RT sein. Diese Beziehung wird zur Ableitung der molekularen Siedepunktserhöhung gebraucht, die übrigens vor der Dampfdruckerniedrigung und weit vor der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung gebracht wird.

Die Abkühlungskurven von Kochsalzlösungen im Temperatur-Zeit-Diagramm auf S. 30 sind ihrer Form nach physikalisch unmöglich.

Die beim Auflösen von Magnesium in Salzsäure von dem entweichenden Wasserstoff gegen den Atmosphärendruck geleistete Volumenarbeit wird als freie Energie des Vorgangs bezeichnet. Unter Hinweis auf diesen Prozess werden später die Beziehungen zwischen Energieinhalt und freier Energie erläutert.

Die TROUTONsche Regel wird aus dem zweiten Hauptsatz „abgeleitet“ und als dessen direkte Folge bezeichnet.

Anlässlich der VAN 'T HOFFschen Reaktionsisochore heisst es: „Eine zweite überaus wichtige Näherung“ — die erste bestand in der Annahme eines temperaturunabhängigen U-Wertes — „ergibt sich dadurch, dass für Reaktionen, an denen keine Gase teilnehmen und auch keine elektrische Energie gewonnen oder verbraucht wird, die freie Energie A neben U und Q vernachlässigt werden darf, so dass näherungsweise $U = Q$, d. h. dass an Stelle der Energietönung die Wärmetönung Q aus den Gleichgewichtskonstanten berechnet werden kann.“

Bei der Auflösung von $BaSO_4$ in H_2O ist $U = Q$ zu setzen, „weil keine Gase auftreten“.

Der NERNSTsche Wärmesatz wird zahlenmässig an Versuchen bestätigt unter der Annahme, dass die spezifischen Wärmen von Schwefel, Blei, Jod und Bleijodid vom absoluten Nullpunkt bis Zimmertemperatur oder darüber der linearen Gleichung $C = a \cdot T$ gehorchen.

Der Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit wird an der Bildung von Ester aus Äthylalkohol und Essigsäure erklärt. Die Bildungsgeschwindigkeit soll, wie „der Versuch zeigt, stets exakt“ durch den bekannten Ausdruck $k(a - x)(b - x)$ gegeben sein. Auch später kommt der Begriff der Umkehrbarkeit nicht vor.

K. Wohl.

Zement. Von F. WECKE. Technische Fortschrittsberichte. Fortschritte der chemischen Technologie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Prof. Dr. B. RASSOW. Bd. XXV. 95 Seiten mit 55 Figuren. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930. Preis geh. M. 4.80, geb. M. 6.—.

Der wohlbekannte Zementfachmann gibt in diesem Buche eine Übersicht der Entwicklung der Zemente und der Zementindustrie in den letzten drei Dezennien, in einer meisterhaft klaren, bestimmten und kurzen Form (die durch treffliche Abbildungen unterstützt wird), in wohldurchdachter Anordnung, so dass man aus dem kleinen Buche rasch einen ausgezeichneten Einblick in diese grosse Industrie, in ihre Fortschritte und Erfolge bekommt. Das Buch gibt aber mehr, denn es ist auch eine vorzügliche Grundlage zu einem eingehenderen Studium der Zemente, deren Herstellungsverfahren und der maschinellen Einrichtungen der Zementfabrikation.

D'Ans.

Les Statistique Quantiques et leurs applications. Von LEON BRILLOUIN. Zwei Bände. 397 Seiten. Paris 1930. Preis 135.— fr.

Der erste Band behandelt in 6 Kapiteln zunächst die klassische Strahlungstheorie (Kap. 1 und 2), sodann in Kap. 3 die Lichtquantenhypothese. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt in einem ausführlichen Bericht über die Versuche DE BROGLIES einer detaillierten Beschreibung der Bahnkurven von Lichtquanten in einem gegebenen Strahlungsfeld (insbesondere Interferenzfeld). Es folgt (Kap. 4) eine Darstellung der statistischen Mechanik, sowie (Kap. 5 und 6) derjenigen Modifikationen, welche durch die Ansätze von BOSE-EINSTEIN und FERMI in die Statistik hineingetragen werden. Kennzeichnend für die ganze Darstellung ist das Streben nach Vollständigkeit und Eleganz in der rechnerischen Durchführung; dem steht als Nachteil gegenüber, dass der ganze Text dem Standpunkt der Physik vor Entdeckung der Quantenmechanik entspricht (also etwa 1926). Die in dieser Epoche übliche Methodik, Resultate der klassischen Betrachtungsweise nachträglich durch Quantenpostulate zu korrigieren, muss heute schon als vermeidbare logische Härte empfunden werden. Insbesondere vermisst man vollkommen die Beziehung der verschiedenen Statistiken zur Quantenmechanik des Vielkörperproblems (symmetrische und antisymmetrische Eigenfunktionen).

Der zweite Band behandelt im wesentlichen die bekannten Anwendungen der FERMI-Statistik. Kap. 7 und 8 bringen eine sorgfältige und reichhaltige Monographie der Elektronentheorie der Metalle; Kap. 7 im wesentlichen im Anschluss an SOMMERFELD, während Kap. 8 über die Arbeiten von F. BLOCH berichtet. Dieses Kapitel ist übrigens das einzige des Buches, in welchem die Quantenmechanik (SCHRÖDINGER-Gleichung) vorkommt und wirklich verwandt wird. In Kap. 9 finden wir die Berechnung der Ladungsverteilung in schweren Atomen nach FERMI und THOMAS (Behandlung der Elektronenwolke als entartetes Elektronengas). Den Abschluss bildet Kap. 10 mit einer Thermodynamik der Ionisierung von Gasen (Störung der grossen BOHRschen Bahnen durch Wände und Nachbaratome) sowie einer Theorie der Elektrolyte (nach DEBYE und HÜCKEL). *R. Becker.*

Solubilities of inorganic and organic compounds, by ATHERTON SEIDELL. Second edition. 845 Seiten und Supplement to the second edition, 571 Seiten. Gauthier-Villars et Cie., New York und Paris 1928.

Die 2. Auflage des Werkes berücksichtigt die Literatur bis 1918, der Ergänzungsband die bis 1926 einschliesslich. Auch die älteren Daten sind durch systematische Durchsicht der ab 1900 erschienenen Jahrgänge von 51 Originalzeitschriften aufs gründlichste vervollständigt worden. Weitere Originalabhandlungen, die Löslichkeitsdaten enthalten, sind mit Hilfe der LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen, der „Tables annuelles" und der U. S. Pharmacopoia aufgesucht worden. Daten, die nur in russischen Abhandlungen veröffentlicht sind, sind von Prof. MENSCHUTKIN zur Verfügung gestellt worden. Auch die Löslichkeit von Stoffgemischen und die Verteilung von Stoffen zwischen mehreren Lösungsmitteln ist ausführlich wiedergegeben. Löslichkeiten, die durch Aufnahme von Schmelz- und Erstarrungskurven ermittelt sind, sind nur tabelliert, soweit eine Komponente Wasser oder Alkohol ist, im übrigen ist auf die Originalliteratur verwiesen. Auch in komplizierteren Fällen (etwa bei Umwandlungspunkten der Bodenkörper) sind

die Angaben, nach einigen Stichproben zu urteilen, genau und klar. Im allgemeinen sind alle Löslichkeitsangaben einheitlich auf Gramm Substanz pro 100 g Lösung umgerechnet. Im Falle mehrerer Messungen desselben Systems ist meist kritisch gemittelt unter Hinweis auf die Einzeldaten. Die Anordnung ist übersichtlich; alle Einzelheiten sind erschöpfend erklärt; Haupt- und Ergänzungsband haben ein gemeinsames Inhalts- und Autorenverzeichnis. Mit diesen beiden Bänden hat der Autor — erstaunlicherweise im wesentlichen ohne fremde Hilfe — ein wirklich umfassendes und zuverlässiges Sammelwerk der Löslichkeitsdaten geschaffen, das über alle anderweitigen Kompendien weit hinaus geht und viele Messergebnisse erstmalig praktisch zugänglich macht. Es kann daher in den chemischen Laboratorien der Wissenschaft und Technik viel Arbeit ersparen. *Kurt Wohl.*

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Bd. VIII. J. ESTERMANN, Elektrische Dipolmomente von Molekülen. H. SACK, Dipolmoment und Molekularstruktur. Julius Springer, Berlin 1929.

So interessant es für den Spezialisten sein mag, wenn gleichzeitig zwei Autoren denselben Gegenstand referierend behandeln, und so gross die Zahl der Spezialisten für den Gegenstand zur Zeit sein mag, so wenig entspricht es wohl einem Bedürfnis, wenn zwei solche Artikel in einem Bande der Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften erscheinen.

In beiden Artikeln wird die DEBYEsche Dipoltheorie behandelt, werden die experimentellen Methoden der Dipolbestimmung, in erster Linie also die Verfahren zur Messung der Dielektrizitätskonstanten, beschrieben, werden Zusammenstellungen der gemessenen Dipolmomente gebracht, und wird berichtet, welche Aufschlüsse die Dipolforschung über die Struktur der Moleküle geliefert hat, über ihre Symmetrie und über die Grösse, die Richtung, die Additivität und gegenseitige Beeinflussung der Gruppenmomente in organischen Verbindungen. Der Artikel von SACK verweilt mit grösserer Ausführlichkeit bei der Klärung von speziellen Strukturproblemen der organischen Chemie und diskutiert eingehend die interessanten Fragen der freien Drehbarkeit und Vektoraddition der Einzelmomente. Der Artikel von ESTERMANN geht näher auf die Dipolmessung an reinen Flüssigkeiten, die Molekularstrahlmethode und die apparative Gestaltung der Messungen ein. Die Artikel geben ein anregendes Bild dessen, was „man“ im Bezirk polarer Molekeln weiss und wissen möchte, und bilden eine wertvolle empirische Ergänzung des Dipolbuches von DEBYE. *Kurt Wohl.*

Die chemischen Vorgänge im Muskel und ihr Zusammenhang mit Arbeitsleistung und Wärmebildung, von O. MEYERHOF. Monographien aus dem Gesamtgebiet der Physiologie der Pflanzen und der Tiere. Herausgegeben von M. GILDEMEISTER, R. GOLDSCHMIDT, C. NEUBERG, J. PARNAS und W. RUHLAND. Bd. 22. XIV + 350 Seiten mit 66 Figuren im Text. Julius Springer, Berlin 1930. Preis geh. M. 28.—, geb. M. 29.80.

Wie der Verfasser in der Einleitung sagt, enthält das vorliegende Buch eine zusammenfassende Darstellung seiner eigenen Arbeiten über die Chemie und Thermodynamik des Muskels; die Veröffentlichungen anderer Forscher sind nur so weit berücksichtigt, als sie in unmittelbarem Zusammenhang mit denen des Autors

stehen. Verfasser beschreibt den Ruhe- und Tätigkeitsstoffwechsel des Muskels, er stellt die mit der Tätigkeit verbundenen chemischen Vorgänge dar, behandelt den Stoffwechsel des Muskelgewebes und den Umsatz im enzymhaltigen Muskelextrakt, und vergleicht den Stoffwechsel im Muskel mit dem anderer biologischer Vorgänge, insbesondere der Glykolyse und dem Zuckerumsatz in Bakterien und Pilzen. Die chemischen Prozesse werden in Zusammenhang gebracht mit der Wärmebildung und der Arbeitsleistung; dabei wird die besondere Bedeutung der Milchsäure für die energetischen Verhältnisse dargelegt. Der Oxydationsquotient ist im Mittel 5, d. h. auf 1 Mol oxydierte Milchsäure bzw. deren Kohlenhydratäquivalent werden 4 Mole Milchsäure auf Kosten der Oxydationsenergie zu Glykogen resynthetisiert. In einem Ausblick auf die Theorie der Kontraktion werden noch die neuesten Forschungen von Lundsgaard berücksichtigt, nach denen bei der Arbeit des jodessigsäurevergifteten Muskels an Stelle der Funktion der Milchsäure die von Kreatinphosphorsäure tritt. Das letzte Kapitel bringt eine instruktive Schilderung der Methoden, die der Verfasser bei seinen erfolgreichen und allgemein anerkannten Forschungen verwendet hat. Die Darstellung ist so gehalten, dass auch der Nichtphysiologe sich an Hand dieses Buches über dieses wichtige Kapitel der energetischen Stoffwechselleistungen orientieren kann. *M. Kobel.*

Eingegangene Bücher.

Chemiker-Kalender 1931. (Julius Springer, Berlin.) Geb. M. 20.—.

Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Theoretische Grundlagen und praktische Ausführung. XII + 387 Seiten mit 12 Figuren im Text und 2 farbigen Tafeln. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Brosch. M. 26.40, geb. M. 28.—.

Goranson, Roy W., Thermodynamic Relations in multi-component systems. (Carnegie Institution, Washington 1930.)

Koetschau, R., Erdöl und verwandte Stoffe. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig.) Brosch. M. 8.—.

Liesegang, R. E., Kolloidchemische Technologie. Lieferung 1, S. 1 bis 80. 2., vollständig umgearbeitete Aufl. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931.) Brosch. M. 5.—.

Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten. Sonderheft XIII: Arbeiten aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung und dem Staatlichen Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem. (Julius Springer, Berlin 1930.) Brosch. M. 21.—.

Smith-Habers, Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie. 4. Aufl. Neu herausgegeben von V. Kohlschütter. (G. Braun, Karlsruhe 1930.) Brosch. M. 5.—, geb. M. 5.60.

The Technology Reports of the Tohoku University, Sendai (Japan). Vol. IX, Nr. 3. (Tohoku Imperial University, Sendai (Japan) 1930.)

Truttwin, H., Grundriss der kosmetischen Chemie. Sammlung Vieweg, Heft 105 bis 106. (Friedrich Vieweg & Sohn AG., Braunschweig 1930.) Brosch M. 9.75.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.



Fig. 1. Grobkristallines Jodsilber pulverisiert: kubische Modifikation.



Fig. 2. Jodsilber, aus einer Lösung von *AgJ* in *KJ* durch Verdünnen ausgefällt: hexagonale Modifikation.



Fig. 3. Jodsilber, aus äquivalenten Mengen $AgNO_3$ und *KJ* gefällt: Gemisch kubisch + hexagonal.



Fig. 4. Jodsilber, in stark verdünnter Lösung bei $AgNO_3$-Überschuss gefällt: Gemisch kubisch + hexagonal.

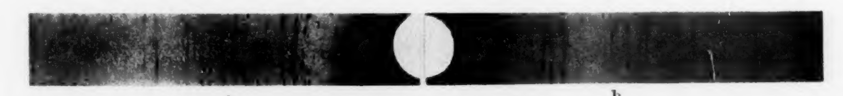


Fig. 5. Jodsilber, aus Schmelzfluss erstarrt.
a) Ohne weitere Vorgeschichte. b) Nach vielfacher Hinundherumwandlung.



Fig. 6. Jodsilber bei 175°.

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Erik Larsson, Die Löslichkeit von Säuren in Salzlösungen. IV. Die Löslichkeit der Benzoesäure und der Aktivitätskoeffizient ihrer Moleküle in wässerigen Benzoatlösungen. (Eingegangen am 14. 1. 31.)

Erik Larsson, Die Löslichkeit von Säuren in Salzlösungen. V. Der Temperaturkoeffizient des Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremoleküle in Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumbenzoat. (Eingegangen am 14. 1. 31.)

Hans Fromherz und *Kun-Hou Lih*, Spektroskopische Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse von Blei- und Thallohalogeniden in wässeriger Lösung. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 1. 31.)

Hans Fromherz, Über die Aktivitätskoeffizienten der Bleihalogenide und über das Normalpotential von Blei. (Eingegangen am 2. 1. 31.)

Béla v. Lengyel, Über das Phasengrenzpotential Quarz | Elektrolytlösungen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 1. 31.)

A. Smits, Beantwortung der Mitteilung „Überhitzung und intensive Trocknung von Flüssigkeiten“, von Ernst Cohen und W. A. T. Cohen-de Meester. (Eingegangen am 9. 12. 30.)

A. Smits, *E. L. Swart*, *P. Bruin* und *W. M. Mazee*, Untersuchungen über den Einfluß intensiver Trocknung auf die Einstellung des inneren Gleichgewichts. I. (Eingegangen am 17. 12. 30.)

H. Staudinger, Über hochpolymere Verbindungen. Über die Konstitutionsaufklärung hochmolekularer Verbindungen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 1. 31.)

K. Bennewitz und *K. Küchler*, Bemerkungen zur Elektrokapillarkurve des Quecksilbers. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 1. 31.)

Paul Günther und *Kyrill Wekua*, Die Bildungswärme des Jodwasserstoffs und des Chlormonoxyds. I. Jodwasserstoff. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 1. 31.)

A. Thiel, Bemerkung zu vorstehender Abhandlung. (Eingegangen am 24. 1. 31.)

K. Bennewitz und *Irene Bigalke*, Beobachtungen an geschabten Metallelektroden und ihre Beziehung zum absoluten Nullpunkt des Potentials. I. Einleitung. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 1. 31.)

E. Zintl, *J. Goubeau* und *W. Dullenkopf*, Salzartige Verbindungen und intermetallische Phasen des Natriums in flüssigem Ammoniak. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 1. 31.)

Fortsetzung auf der 3. Seite des Umschlags.

Das Problem der elektrolytischen Dissoziation.

Eine Kritik der Grundvoraussetzungen und Annahmen der elektrostatischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation und der Versuch ihrer Erklärung ohne die Annahme dielektrischer Wirkungen.

Von

Karl Fredenhagen.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 30.)

Die experimentellen Grundvoraussetzungen, auf denen die elektrostatische Theorie der elektrolytischen Dissoziation aufgebaut ist, und die zu ihrer Erklärung herangezogenen theoretischen Annahmen werden einer Kritik unterzogen mit dem Ergebnis, dass diese Theorie unhaltbar ist, sofern es nicht gelingt, die erhobenen Einwände zu entkräften. Es wird auf thermodynamischem Wege gezeigt, dass das Lösungs- und Ionisierungsvermögen der Lösungsmittel fest miteinander verknüpft ist, so dass alle Theorien, welche diesen Zusammenhang nicht wiedergeben, entweder unvollständig oder falsch sind.

Weiter wird ausführlich dargestellt, dass sich eine Theorie der elektrolytischen Dissoziation entwickeln lässt, ohne dass man dielektrische Wirkungen des Lösungsmittels anzunehmen braucht. Grundlage dieser neuen Theorie ist die Annahme, dass die chemischen Affinitäten, welche die Atome in ihren Verbindungen zusammenhalten, durch die Bildung der betreffenden Verbindungsmoleküle nicht völlig abgesättigt sind, sondern dass die Atome auch in ihren Verbindungen noch gewisse chemische Affinitätskräfte auszuüben vermögen, sofern nur andere Elemente, mit denen sie reagieren können, sich in hinreichend grosser Nähe befinden. Diese Annahme führt zu der Folgerung, dass der Ladungszustand der Lösungsionen ein ähnlicher ist wie der, den die betreffenden Atome in ihren polaren Verbindungen besitzen.

Die gemachten Annahmen liefern Erklärungen für eine Reihe von Tatsachen, welche die elektrostatische Theorie nur mit Hilfe von besonderen Annahmen zu erklären vermag, oder denen sie völlig hilflos gegenübersteht. Es seien hier genannt: Das verschiedene Verhalten der starken und schwachen Elektrolyte, für welche die besondere Annahme der Bildung assoziierter Ionenpaare bei starken Elektrolyten gemacht wurde, die Eigendissoziation der reinen Lösungsmittel und geschmolzenen Salze, sowie das ausgeprägte spezifische Lösungsvermögen gerade der typischen Lösungsmittel, wie z. B. des Wassers, des flüssigen Ammoniaks und des flüssigen Fluorwasserstoffs.

Die Grundlagen der elektrostatischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Die neueren Darstellungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, so z. B. Niels Bjerrum in seinem vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen zusammenfassenden Vortrag „Neuere

Anschauungen über Elektrolyte"[1]), gehen von den beiden folgenden Annahmen aus:

1. Die der elektrolytischen Dissoziation unterliegenden Verbindungen sind aus elektrisch geladenen Teilchen aufgebaut, zwischen denen Anziehungskräfte gemäss dem COULOMBschen Gesetz wirksam sind.

2. Löst man diese Verbindungen in einem Lösungsmittel, so werden die Anziehungskräfte geschwächt gemäss der Formel:

$$K = \frac{e_1 \cdot e_2}{D \cdot a^2}.$$

Hierin bedeuten e_1 und e_2 die Ionenladungen, a den Ionenabstand und D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

Wie weit diese Voraussetzungen zutreffend sind, wird meist nicht weiter untersucht, obwohl sich die Autoren selbst darüber klar sind, dass der wahre Sachverhalt durch sie nicht in exakter Weise wiedergegeben wird. So schreibt z. B. N. BJERRUM bezüglich der ersten Voraussetzung: „Für diese Kräfte nimmt man gewöhnlich das COULOMBsche Gesetz als gültig an." Aber er unterlässt es, Angaben über den Betrag der möglichen Abweichungen zu machen. Durch die neueren Arbeiten über den Dipolcharakter der polaren Verbindungen, wie sie z. B. in dem Buch von P. DEBYE[2]) zusammengestellt sind, wissen wir, dass der obige Ansatz den tatsächlichen Verhältnissen im allgemeinen nicht gerecht wird, ja dass wir ihn bei der Mehrzahl der einer elektrolytischen Dissoziation unterliegenden Verbindungen auch nicht als eine Annäherung betrachten können.

Bezüglich der Zulässigkeit der zweiten Annahme spricht N. BJERRUM das folgende Bedenken aus: „Die physikalische Grundlage aller dieser Rechnungen ist nämlich die Gültigkeit des COULOMBschen Gesetzes:

$$K = \frac{e_1 \cdot e_2}{D \cdot a^2},$$

und für Ionen in unmittelbarer Nähe zueinander ist es sicher nicht erlaubt, in einer solchen Formel mit der makroskopisch bestimmten Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels zu rechnen." Dieses Bedenken ist nur zu berechtigt, denn das COULOMBsche Gesetz würde nur anwendbar sein, wenn die dielektrische Wirkung der Lösungs-

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1091. 1929. [2]) P. DEBYE, Polare Molekeln. S. Hirzel, Leipzig 1929.

mittel eine Kontinuumseigenschaft wäre. Da sie dies aber nicht ist, sondern ihre Ursache darin hat, dass sich Moleküle der Lösungsmittel zwischen den entgegengesetzt geladenen Platten eines Kondensators oder makroskopischen Dipols befinden, so fragt es sich, ob ein Lösungsmittel eine besondere dielektrische Wirkung auch auf gelöste polare Verbindungen, d. h. auf solche Dipole ausüben kann, bei denen eine Zwischenlagerung von Flüssigkeitsmolekülen nicht mehr möglich ist. Soviel mir bekannt, hat diese Frage bisher noch keine theoretische Behandlung erfahren. Was die experimentellen Befunde anbetrifft, so möchte ich auf folgendes hinweisen:

1. Bei der Bestimmung der Dipolmomente gelöster Verbindungen hat man bisher noch keinen Einfluss der Dielektrizitätskonstante (DK) der Lösungsmittel nachweisen können.

2. Wenn die Einwirkung der DK auf polare Verbindungen einfach nach dem COULOMBschen Gesetz zu deuten wäre, so sollte die eintretende Dissoziation mit zunehmendem Dipolmoment zunehmen. Für *HJ*, *HBr*, *HCl* und *HCN* haben die Dipolmomente folgende Werte: 0·38, 0·78, 1·03, 2·1 bis 2·8. Das Dipolmoment des *HF* dürfte zwischen dem des *HCl* und der *HCN* liegen. Für die Dissoziation dieser Verbindungen, etwa in wässeriger Lösung, sollte man also die gleiche Reihenfolge erwarten. Die wirkliche elektrolytische Dissoziation in wässeriger Lösung verläuft aber in umgekehrter Reihenfolge, wobei *HCN* und *HF* sehr schwach bzw. schwach und die anderen Halogenwasserstoffe stark dissoziiert sind.

3. Durch die neueren Untersuchungen ist bekannt, dass sich die Dipolmomente zusammengesetzter organischer Verbindungen additiv aus den Dipolmomenten der aufbauenden Gruppen zusammensetzen. Würde nun eine dielektrische Wirkung einfach gemäss dem COULOMBschen Gesetz stattfinden, so müsste man a priori annehmen, dass diese auf alle aufbauenden Gruppen gleichmässig zur Geltung kämen, und man würde beim Einbringen solcher Verbindungen in Lösungsmittel grosser DK Dissoziationen erwarten müssen, welche mit den tatsächlichen Verhältnissen kaum in Übereinstimmung zu bringen wären.

4. Es ist bekannt, dass gerade die Lösungsmittel mit den grössten DK, wie Blausäure, Wasser, die Alkohole, die Flusssäure, Ammoniak usw., schlechte Elektrolyte, d. h. wenig dissoziiert sind. Man müsste also die wohl nicht sehr wahrscheinliche Zusatzannahme machen, dass die Lösungsmittel nur auf fremde, nicht aber auf ihre eigenen Dipole eine dielektrische Wirkung ausübten.

Abschliessend kann man wohl sagen, dass die beiden oben angeführten grundlegenden Annahmen der elektrostatischen Dissoziationstheorie kaum ein geeignetes Fundament bilden, um darauf mit einiger Sicherheit eine Theorie der elektrolytischen Dissoziation aufbauen zu können. Der historische Gang ist ja auch umgekehrt gewesen. Man hat geglaubt, worauf wir noch zu sprechen kommen werden, aus den experimentellen Tatsachen den Schluss ziehen zu können, dass die DK der Lösungsmittel für die elektrolytische Dissoziation der ausschlaggebende Faktor sei und hat alsdann nachträglich die obigen Annahmen zur Erklärung herangezogen.

Es muss nun noch darauf hingewiesen werden, dass diese beiden Annahmen, wenn sie zutreffend wären, zwar eine Erklärung des Dissoziierungsvermögens der Lösungsmittel bringen würden, aber noch nicht die Erklärung ihres elektrolytischen Lösungsvermögens, von dem man gleichfalls glaubte annehmen zu können, dass es durch ihre DK eindeutig bedingt sei. Eine Annahme, welche zu einer Erklärung des Lösungsvermögens führt, ist in Weiterentwicklung älterer Gedankengänge wohl zuerst von FAJANS[1]) ausgesprochen und dann von M. BORN[2]) rechnerisch näher ausgeführt worden. Diese neue Annahme ist die, dass die elektrolytischen Lösungsionen solvatisierte Gasionen seien, und dass der Betrag der Solvatisation eine eindeutige Funktion der DK der Lösungsmittel sei. Als Grundlage für die Berechtigung dieser Annahme führt M. BORN das Folgende aus: „NERNST hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass die Dissoziation eines Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln mit der DK der letzteren parallel geht, und hat das so gedeutet, dass die elektrischen Anziehungskräfte zwischen den Ionen um so kleiner sind, je grösser die DK des umgebenden Mediums ist. Es ist naheliegend, diesen Gedanken quantitativ auszugestalten."

M. BORN führt in seiner Arbeit des weiteren aus: „Obwohl es vielleicht verfrüht ist, diese Betrachtungen in quantitative Rechnungen umzusetzen, möchte ich doch mit allem Vorbehalt einige Zahlen mitteilen, die die elektrostatische Auffassung des Vorgangs der Ionenlösung zu stützen scheinen."

Bei der Durchführung der Rechnung ergeben sich für die Hydratationswärmen der Ionen in wässerigen Lösungen Werte, welche an sich durchaus plausibel erscheinen. BORN hebt aber selbst hervor, dass

---

[1]) K. FAJANS, Naturw. **9**, 1. 1921. [2]) M. BORN, Z. Physik **1**, 45. 1920.

dieses Ergebnis nicht ohne weiteres als eine Bestätigung der gemachten Voraussetzungen angesehen werden könne, da in diese Rechnungen die noch nicht näher bekannten Radien der Ionen eingehen, wobei jedoch die Werte der einzusetzenden Ionenradien durchaus in die richtige Grössenordnung fallen.

Eine einwandfreie Bestätigung der gemachten Annahmen würde sich erst ergeben, wenn man bei anderen Lösungsmitteln zu entsprechenden Werten gelangen würde, wenn sich also z. B. für Lösungen in Flusssäure, welche bei Zimmertemperatur etwa die gleiche DK wie Wasser hat, auch gleiche Ionenlöslichkeiten ergeben würden.

M. Born selbst ist sich über diesen Sachverhalt durchaus im klaren, denn aus den vorstehend angeführten Zitaten aus seiner Arbeit geht hervor, dass er als Grundvoraussetzung seiner Rechnung annahm, dass die Parallelität zwischen der DK der Lösungsmittel und ihrem elektrolytischen Lösungsvermögen einwandfrei erwiesen sei, und dass er in seinen Berechnungen nur eine mögliche Erklärung dieser angenommenen Parallelität sah.

Bezüglich aller drei Annahmen, auf welche die elektrostatische Theorie der elektrolytischen Dissoziation in den neueren Arbeiten aufgebaut wird, liegt also der Sachverhalt derart, dass sie keineswegs einwandfrei begründet sind, sondern dass man diese Annahmen nur herangezogen hat, um zu einer nachträglichen Erklärung der als tatsächlich bestehend angenommenen Parallelität des Ionisierungs- und Lösungsvermögens der Lösungsmittel mit ihrer DK gelangen zu können.

Eine Kritik der elektrostatischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation hat also weniger auf theoretischem Gebiet, als auf dem der experimentellen Erfahrung einzusetzen und zu prüfen, ob die angenommenen Parallelitäten vorhanden sind oder nicht. Ich habe nach dieser Richtung schon in früheren Arbeiten umfangreiches Material zusammengestellt, da dieses aber trotz der grossen Bedeutung der hiermit zusammenhängenden Fragen kaum Beachtung gefunden hat, stelle ich die einschlägigen Untersuchungen im folgenden nochmals zusammen und gebe zugleich noch eine Reihe von Ergänzungen.

Der Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel und ihrem Lösungs- und Ionisierungsvermögen auf Grund der vorliegenden experimentellen Erfahrung.

Zur Prüfung des Zusammenhanges zwischen dem Lösungsvermögen der Lösungsmittel und ihrer DK ist eine Formel besonders

geeignet, welche N. Bjerrum[1]) in Weiterentwicklung der vorhin angeführten Gedankengänge von K. Fajans und M. Born unter der Annahme entwickelt hat, dass die Lösungsionen Gasionen seien, welche nach Massgabe der DK der Lösungsmittel Lösungsmittelmoleküle angelagert haben. Für die Verteilung eines Salzes zwischen zwei Lösungsmitteln, z. B. Wasser und Alkohol, hat N. Bjerrum die folgende Formel entwickelt:

$$\log \frac{C_{H_2O}}{C_A} = \frac{Z^2 \cdot 1{\cdot}5}{r} \cdot \frac{D_{H_2O} - D_A}{D_A}.$$

Hierin bedeuten C_{H_2O} und C_A die Löslichkeiten in Wasser und in Alkohol, Z und r Valenz und Radius (Mittelwert in Ångström) der Ionen, D_{H_2O} und D_A die DK der beiden Lösungsmittel. Bjerrum und Larsson haben eine Prüfung dieser Formel für Wasser und Alkohol vorgenommen[2]). Für die Verteilung des Kaliumchlorids zwischen Wasser und Alkohol ($Z = 1$, $r = 1{\cdot}55$ Å, $D = 26$) berechnet sich nach dieser Formel das Verteilungsverhältnis gleich 100, während sich aus den Messungen ein Teilungsverhältnis von etwa 2000 ergibt. In Anbetracht der in der Ableitung der Formeln liegenden Unsicherheiten sieht Bjerrum dieses Ergebnis als befriedigend an.

Es sei von vornherein bemerkt, dass derartige Zusammenhänge mit der DK, wie sie hier beim Wasser und den Alkoholen auftreten, auch nach der von mir entwickelten Theorie wenigstens in angenäherter Weise auftreten müssen, sofern wir uns darauf beschränken, nur solche Lösungsmittel miteinander zu vergleichen, welche chemisch einander ähnlich sind, wie z. B. Wasser und Alkohol oder Blausäure und Acetonitril, oder Flusssäure, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, oder auch Ammoniak, Methylamin, Äthylamin usw. Es fragt sich aber, ob diese Parallelität auch vorhanden ist, wenn wir chemisch verschiedene Lösungsmittel miteinander vergleichen, wie Wasser mit Blausäure, mit Ammoniak oder Flusssäure.

Da N. Bjerrum über den Vergleich derartig verschiedener Lösungsmittel keine Angaben macht, will ich dies im folgenden nachholen. Ich beginne mit dem Lösungsmittel, das von allen, die bisher untersucht wurden, die grösste DK aufweist, nämlich der Blausäure, von der z. B. P. Walden, der in diesem Punkte, wie nachstehend näher ausgeführt wird, inzwischen seine Ansicht geändert hat, in seiner „Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen“ noch 1924 schrieb: „Flüssiger

[1]) N. Bjerrum, loc. cit. [2]) N. Bjerrum und E. Larsson, Z. physikal. Ch. **127**, 358. 1927.

Cyanwasserstoff besitzt ein ausgeprägtes Lösungsvermögen sowohl anorganischen als auch organischen Verbindungen gegenüber", und wird in allen Lehrbüchern, welche derartige Tabellen bringen, als ein Lösungsmittel mit sehr starkem Dissoziierungsvermögen angeführt.

Die DK der Blausäure ist bei 0° = 152·1[1]). Nach der Formel von N. Bjerrum sollte hiernach ihr Lösungsvermögen angenähert 100mal grösser als das des Wassers sein. Statt dessen aber sind, wie Kahlenberg und Schlundt[2]) festgestellt haben, in (HCN) die folgenden Salze nur spurenweise löslich: Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Natriumbromid, Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumsulfat, Kaliumchromat, Kobaltchlorid, Kaliumjodid, Mercurichlorid, Mercuribromid, Silbercyanid, Silberchromat. Die folgenden Verbindungen werden von den genannten Forschern sogar als unlöslich bezeichnet: Calciumchlorid, Bariumchlorid, Calciumnitrat, die Halogenide des Bleies, Mercurochlorid, Mercurijodid, Kupfersulfat, Cuprocyanid, Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid, Silberchlorid, Silbercyanid, Chromtrioxyd, Phosphorpentoxyd, Oxalsäure.

Bei einigen Salzen, welche nach Kahlenberg und Schlundt in (HCN) nachweisbare Löslichkeiten zeigen, wie Cyankalium, Chlorkalium und Kaliumnitrat, habe ich zusammen mit J. Dahmlos nachweisen können, dass auch hier die Sättigungskonzentrationen mehrere hundertmal kleiner sind als in (H_2O)[1]). Also auch bei (HCN) stehen die tatsächlichen Verhältnisse zu der von Bjerrum aufgestellten Forderung in scharfem Widerspruch.

Der Blausäure zur Seite steht das Acetonitril mit einer DK von 36, wonach es also angenähert 100mal schlechter lösen sollte als (H_2O) und angenähert 100mal besser als z. B. Äthylalkohol. Über das Acetonitril ist nun eine ausführliche Arbeit von P. Walden und E. J. Birr erschienen[3]). Zu den hier behandelten Fragen nimmt diese Arbeit jedoch keine Stellung. Von den typischen anorganischen Salzen wurden von Walden und Birr nur Kaliumjodid, Silberperchlorat, Silbernitrat und Bariumperchlorat untersucht, und auch von diesen Salzen sind nicht die Löslichkeiten angegeben. Diese Lücke wird aber ausgefüllt durch eine bei Alexander Naumann in Giessen gefertigte Dissertation von Adam Schier[4]). Alexander Naumann hat in den Berliner

---

[1]) K. Fredenhagen und J. Dahmlos, Z. anorg. Ch. **178**, 272. 1929.

[2]) L. Kahlenberg und H. Schlundt, J. physical Chem. **6**, 447. 1902.

[3]) P. Walden und E. J. Birr, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 269. 1929.

[4]) Adam Schier, Diss., Giessen 1913.

Berichten[1]) eine in dieser Arbeit zusammengestellte Tabelle über Löslichkeiten in Acetonitril veröffentlicht, aus der ich nachstehend einen kurzen Auszug wiedergebe:

Löslichkeiten in Acetonitril.

$LiBr$	leicht löslich	$KMnO_4$	löslich
NaJ	löslich	NH_4Br	spurenweise löslich
$NaSCN$	löslich	NH_4SCN	leicht löslich
KJ	löslich	NH_4NO_3	wenig löslich
$KSCN$	leicht löslich	$Ca(NO_3)_2$	Spuren

Die weiter in der Tabelle noch enthaltenen Angaben betreffen Löslichkeiten der Chloride, Bromide und Jodide von Kupfer, Zink, Eisen, Aluminium, Kobalt, Quecksilber, Cadmium, Zinn und Wismut, die meist als löslich oder wenig löslich bezeichnet werden. In der Dissertation selbst findet sich dann noch die folgende Tabelle über die Salze, welche in Acetonitril unlöslich sind.

Tabelle der Salze, welche sich als unlöslich in Acetonitril erwiesen haben.

Halogenide	Carbonate	Nitrate	Sulfate	Cyanide	Rhodanide
$LiCl$	Li_2CO_3	KNO_3	Li_2SO_4	KCN	$Cu(SCN)_2$
$NaCl$	Na_2CO_3	—	Na_2SO_4	$Cu(CN)_2$	$Cu_2(SCN)_2$
KCl	K_2CO_3	—	$CuSO_4$	$Hg(CN)_2$	$AgSCN$
$CaCl_2$	$CaCO_3$	—	—	$Zn(CN)_2$	$Hg(SCN)_2$
$AgCl$					
$AgBr$					
AgJ					
AgF					

Nach dieser Zusammenstellung der bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse bedarf es kaum noch einer weiteren Erörterung, dass auch die Löslichkeiten in Acetonitril mit den Forderungen der elektrostatischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation unvereinbar sind.

Als weiteres Lösungsmittel von wesentlich anderem chemischen Charakter als das Wasser wählen wir das Ammoniak. Nach der von N. Bjerrum aufgestellten Formel sollte das Ammoniak, wenn wir dessen DK zu angenähert 23 ansetzen, ungefähr 300 mal schlechter

[1]) Alexander Naumann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 247. 1914.

lösen als das Wasser. Aus den Arbeiten von FRANKLIN und KRAUS[1]) über das Lösungsvermögen des flüssigen Ammoniaks sowie aus eigenen Untersuchungen[2]), welche ich in Fortsetzung der Versuche dieser amerikanischen Forscher ausführte, folgt aber, dass das Lösungsvermögen des flüssigen Ammoniaks völlig anders liegt.

Alle Sulfate und Carbonate, auch die in Wasser leicht löslichen, sind in Ammoniak ausnahmslos unlöslich. Unlöslich sind auch alle Hydroxyde, und zwar so weitgehend, dass sie die Leitfähigkeit des Ammoniaks nicht nachweisbar erhöhen. Unlöslich sind in flüssigem Ammoniak auch die Fluoride, wie ich besonders eingehend an folgenden Salzen gezeigt habe: LiF, KF, NH_4F und AgF. Analytischer Befund, Leitfähigkeitsmessungen und Potentialmessungen führen zu dem gleichen Ergebnis. Die Löslichkeiten der Halogenide des Silbers und Thalliums nehmen in Ammoniak in der Reihenfolge vom Jodid zum Fluorid ab, während in Wasser die Löslichkeiten bekanntlich umgekehrt liegen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Halogeniden der anderen Elemente, nur dass hier die Unterschiede wegen der grossen Löslichkeiten der Jodide dieser Elemente in beiden Lösungsmitteln nicht so scharf hervortreten. Die Nitrate zeigen dagegen in Ammoniak und in Wasser durchweg ähnliche Löslichkeiten.

Das vorliegende, sorgfältig geprüfte Tatsachenmaterial zwingt also zu der Folgerung, dass die Löslichkeitsverhältnisse in Ammoniak und Wasser zu den von BJERRUM gezogenen Folgerungen in scharfem Widerspruch stehen. Ich möchte noch hervorheben, dass in ähnlicher Weise wie zwischen den Löslichkeitsverhältnissen in Wasser und in Alkoholen, so auch zwischen letzteren und den Alkylaminen nahe Parallelitäten bestehen.

Ebenso wie die Löslichkeiten in der Gruppe der wasserähnlichen Lösungsmittel in der Reihenfolge Wasser, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol usw. abnehmen, nehmen auch, wie GIBBS[3]), SHINN[4]) und ELSEY[5]) gefunden haben, die Löslichkeiten der Salze in der Gruppe der ammoniakähnlichen Lösungsmittel in der Reihenfolge ab: Ammoniak, Methylamin, Äthylamin, Dimethylamin, Propylamin und Trimethylamin. Zwischen diesen beiden Gruppen der Lösungsmittel aber bleiben stets dieselben Unterschiede bestehen wie zwischen (H_2O) und (NH_3).

---

[1]) E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS, Liquid Ammonia as a Solvent (Am. chem. J. **20**, 10. 1898). [2]) Z. anorg. Ch. **186**, 1. 1930. [3]) GIBBS, J. Am. chem. Soc. **28**, 1395. 1906. [4]) SHINN, J. physical Chem. **11**, 537. 1917. [5]) H. MCKEE ELSEY, J. Am. chem. Soc. **42**, Nr. 10. 1920.

Als letztes Lösungsmittel möchte ich noch die Flusssäure zum Vergleich heranziehen. Die DK der (HF) ist bei $-70° = 173{\cdot}2$ und bei $0° = 83{\cdot}6$[1]). Bei 0° sollte (HF) also etwa das gleiche Lösungsvermögen wie (H_2O) haben. Statt dessen übertrifft es — sofern man von einem Lösungsvermögen im allgemeinen überhaupt sprechen kann[2]) — das Lösungsvermögen des (H_2O) in ganz ausserordentlichem Masse, wozu aber zugleich die Einwirkungen des (HF) auf die zu lösenden Verbindungen, mit Ausnahme der Fluoride, vollständig andere sind als die des (H_2O). Ich gebe im nachstehenden einen kurzen Auszug aus einer gemeinsam mit G. Cadenbach durchgeführten Untersuchung[3]). Untersucht wurden die Fluoride, Halogenide, Bromide, Jodide, Cyanide, Sulfate, Carbonate, Nitrate, Chlorate und Manganate der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, des Silbers, des Kupfers, des Thalliums, des Bleies und einiger anderer Metalle, und zwar wurden die Löslichkeiten der Salze und in einigen Fällen die Leitfähigkeiten der entstehenden Lösungen untersucht. Das Ergebnis der Versuche sei in folgendem kurz zusammengefasst: Die Fluoride sind in (HF) ganz allgemein erheblich löslicher als in (H_2O). Zugleich aber sind die Fluoride nach unseren bisher durchgeführten Untersuchungen die einzigen Salze, welche in (HF) einen gleichen Zerfall wie in (H_2O) erleiden, d. h. einfach in ihre beiden Ionen zerfallen, z. B.:

$$KF = \overset{+}{K} + \overset{-}{F}.$$

Alle anderen Salze verhalten sich gegenüber (HF) anders als gegenüber (H_2O). Die Chloride, Bromide und Jodide sind in (HF) entweder unlöslich, wie z. B. $AgCl$, $AgBr$, AgJ oder wie $ZnCl_2$ und andere, oder sie setzen sich mit (HF) unter Entwicklung der betreffenden Halogenwasserstoffsäure um, wie z. B. KCl:

$$KCl + HF = KF + HCl.$$

Die Halogenwasserstoffsäuren sind in (HF) auch nicht spurenweise löslich und geben keine Erhöhung der Leitfähigkeit. Es ist uns nicht gelungen, Chlor-, Brom- oder Jodionen auch nur spurenweise in (HF) nachzuweisen. Alle anderen untersuchten Salze, wie z. B. die Nitrate, Sulfate, Chlorate usw., erleiden in (HF) ebenfalls Umsetzungen, aber in einem anderen Sinne. Es werden ebenfalls die betreffenden Fluoride gebildet, zugleich aber lagern die sich hierbei

[1]) K. Fredenhagen und J. Dahmlos, Z. anorg. Ch. **178**, 272. 1929.
[2]) K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. **134**, 54. 1928.
[3]) K. Fredenhagen und G. Cadenbach, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 245. 1930.

bildenden undissoziierten Säuren (HF) an und bilden dann unter Abspaltung von F als Anion neue Kationen.

Einige Beispiele mögen zur Erläuterung dienen. Salpetersäure gibt in (HF) gut leitende Lösungen, wobei aber gemäss folgender Gleichung als Anionen nur Fluorionen gebildet werden:

$$HNO_3 + HF = H_2\overset{+}{NO_3} + \overset{-}{F}.$$

Kaliumnitrat reagiert in (HF) nach folgender Gleichung:

$$KNO_3 + 2HF = \overset{+}{K} + H_2\overset{+}{NO_3} + 2\overset{-}{F}.$$

Eine Lösung von Kaliumnitrat in (HF) hat eine Leitfähigkeit, welche gleich der Summe der Leitfähigkeiten gleichkonzentrierter Lösungen von Kaliumfluorid und Salpetersäure ist. Ob hierbei die Salpetersäure selbst noch unter Aufnahme von Fluor verändert wird, wie es z. B. bei der Schwefelsäure unter Bildung von Fluorsulfonsäure wahrscheinlich ist, bedarf noch der näheren Untersuchung.

Wasser gibt in (HF) gut leitende Lösungen nach der Gleichung:

$$H_2O + HF = H_3\overset{+}{O} + \overset{-}{F}$$

und demgemäss ist die Leitfähigkeit einer Kaliumhydroxydlösung in (HF) entsprechend der Gleichung:

$$KOH + HF = \overset{+}{K} + H_3\overset{+}{O} + 2\overset{-}{F}$$

gleich der Summe der Leitfähigkeiten gleichkonzentrierter Lösungen von Kaliumfluorid und Wasser.

Bemerkt sei noch, dass auch sehr viele organische Verbindungen, z. B. Alkohole und Säuren, in (HF) gutleitende Lösungen geben, wobei zum Teil neuartige Kationen gebildet werden und als Anion stets das Fluorion auftritt. Als Beispiele seien das Verhalten von Methylalkohol und Ameisensäure angeführt:

$$CH_3OH + HF = CH_3\overset{+}{OH_2} + \overset{-}{F},$$

$$HCOOH + HF = HCOO\overset{+}{H_2} + \overset{-}{F}.$$

Wegen weiterer Einzelheiten und Deutung dieser Versuchsergebnisse verweise ich auf die erwähnte Arbeit.

An dieser Stelle interessieren vor allem folgende Versuchsergebnisse:

1. Von allen von uns untersuchten Salzen erleiden nur die Fluoride in (HF) einen gleichen Zerfall wie in (H_2O).

2. Chlor, Brom und Jod bilden in (HF) keine Ionen. Die Halogenide sind entweder unlöslich, darunter auch solche, welche in (H_2O)

sehr leicht löslich sind, wie z. B. $ZnCl_2$, oder sie entwickeln in (HF) die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren. Diese selbst sind in (HF) nicht spurenweise löslich und verursachen auch keine nachweisbare Erhöhung der Leitfähigkeit.

3. In (HF) werden zahlreiche, zum Teil bisher ungekannte Kationen gebildet, während als Anion stets nur das Fluorion auftritt.

Diese in (HF) gewonnenen Versuchsergebnisse zeigen also ebenso oder noch überzeugender als die schon vorher in anderen Lösungsmitteln erhaltenen, dass die DK der Lösungsmittel auf keinen Fall der ausschlaggebende Faktor für ihr elektrolytisches Lösungsvermögen sein kann, sondern dass spezifische chemische Wechselwirkungen das Zustandekommen und die Art der eintretenden elektrolytischen Dissoziation verursachen.

Aus dem vorstehend zusammengestellten Material vermag ich keinen anderen Schluss zu ziehen als den, dass die angenommene Parallelität zwischen der DK der Lösungsmittel und ihrem Lösungsvermögen nicht vorhanden ist, und dass darum auch die Ansicht, dass die elektrolytischen Lösungskräfte dadurch zustande kommen, dass Gasionen durch die Lösungsmittel nach Massgabe ihrer DK solvatisiert werden, nicht aufrecht erhalten werden kann.

Leider haben N. Bjerrum in seiner schon erwähnten Arbeit[1]) und E. Lange und K. P. Miscenko in einer kürzlich erschienenen Arbeit „Zur Thermodynamik der Ionensolvatation"[2]) zu diesem im wesentlichen schon in früheren Arbeiten veröffentlichten Tatsachenmaterial in keiner Weise Stellung genommen. Sie vertreten vielmehr unverändert die Anschauung, dass die elektrolytischen Ionen solvatisierte Gasionen seien, und zwar ohne die von M. Born gemachten Voraussetzungen auch nur zu erwähnen. Dies ist um so bedauerlicher, als hierdurch der Eindruck erweckt wird, als ob diese Auffassung eine bewiesene und zum mindesten nicht bezweifelte Tatsache sei.

Ein Eingehen auf meine Arbeiten finde ich nur bei P. Walden[3]): „Eine ablehnende Stellung finden wir noch in Veröffentlichungen aus jüngster Zeit: ‚Die DK ist nicht entscheidend für die Grösse des Lösungs- und Dissoziierungsvermögens eines Lösungsmittels.' Als Hauptgrund dient hier das Verhalten in flüssigem Cyanwasserstoff, welcher

---

[1]) Auf die Ausführungen von N. Bjerrum bin ich schon in einer früheren Arbeit (Z. anorg. Ch. **186**, 23ff. 1929) ausführlich eingegangen. [2]) E. Lange und K. P. Miscenko, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 1. 1930. [3]) P. Walden, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 23ff. 1930.

eine ungewöhnlich grosse DK hat, trotzdem aber kein gutes Lösungsmittel für anorganische Salze ist und mit Säuren schlechtleitende Lösungen bildet. Dass gerade der Cyanwasserstoff als eine zur Tautomerisation und Polymerie befähigte Verbindung nicht das geeignete Objekt für so allgemeine Schlussfolgerungen sein dürfte, braucht hier nicht auseinandergesetzt zu werden.“

Diesen Ausführungen möchte ich entgegenhalten, dass Herr WALDEN selbst im Jahre 1925 im Anschluss an einen Vortrag von BREDIG, in dem dieser zu dem Schluss kam, dass die Blausäure zu den assoziierten Flüssigkeiten gehöre, folgendes bemerkte: ,,Die soeben von Herrn BREDIG mitgeteilten neuen physikalischen Konstanten dieses so eigenartigen Körpers sind für die Lehre von den Lösungsmitteln und Elektrolytlösungen von besonderer Bedeutung. Die Blausäure hat ein grosses Dipolmoment. Sie ähnelt darin ja dem Wasser. Sie hat ein hohes Lösungsvermögen für anorganische Salze, was wiederum unerwartet ist. Wir erkennen aus den von Herrn BREDIG angeführten Zahlenwerten, dass der flüssige Cyanwasserstoff zu den stark assoziierten Medien gehört, dass derselbe wegen der sehr grossen DK-Werte ein vorzügliches Ionisierungsmittel ist, anorganische Salze in erheblichem Masse löst, zur Solvatbildung neigt usw.“

Wir ersehen hieraus, dass es nicht gerade sehr überzeugende Gründe sind, welche P. WALDEN in seiner neuen Arbeit zur Begründung dafür anführt, dass die Blausäure eine Ausnahme von der von ihm angenommenen Regel bildet. Weiter aber ist es unzutreffend, wenn WALDEN meint, dass das Verhalten der Blausäure das Hauptargument meiner Beweisführung sei, denn ich habe ausführlich festgestellt, dass sich die grosse Mehrzahl aller Lösungsmittel abweichend verhält.

Abgesehen hiervon aber will WALDEN in seiner neuesten Arbeit[1]) auch gar nicht mehr eine Parallelität zwischen der DK der Lösungsmittel und ihrem Lösungsvermögen, sondern nur noch eine Parallelität zwischen der DK und dem Ionisierungsvermögen beweisen. Eine Parallelität des Lösungsvermögens mit der DK hätte erfordert, dass ein und dasselbe Salz in jedem beliebigen Lösungsmittel dem Wert seiner DK entsprechend löslich sein müsse. WALDEN hebt aber in seiner Arbeit an den verschiedensten Stellen, z. B. in der Übersicht über die Auswahl der in den verschiedenen Lösungsmitteln untersuchten Elektrolyte auf S. 4 hervor, dass dies nicht der Fall ist,

[1]) P. WALDEN, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 1. 1930.

sondern dass es sich in seiner Arbeit auch darum gehandelt habe, geeignete Elektrolyte zu finden, welche in den jeweils zu untersuchenden Lösungsmitteln auch hinreichend löslich seien, und dass hierbei für die verschiedenen Gruppen von Lösungsmitteln verschiedene Salze hätten ausgewählt werden müssen. P. WALDEN will in seiner oben erwähnten neuesten Arbeit dementsprechend auch nur noch die allgemeine Gültigkeit des folgenden Satzes beweisen: „Je grösser die DK eines Mediums ist, um so grösser wird unter sonst gleichen Umständen die elektrolytische Dissoziation gelöster Stoffe sein (NERNST-THOMSONsche Regel)“[1]).

Ausser der schon vorhin erwähnten Blausäure folgt dieser Regel auch nicht das allgemein bekannte Verhalten der Halogenwasserstoffe in Ameisensäure, in der sie leicht löslich sind, aber nicht leitende Lösungen geben. Ausserdem aber möchte ich auf folgendes hinweisen: P. WALDEN setzt bei seiner sich nur auf Leitfähigkeitsmessungen stützenden Beweisführung voraus, dass die beim Auflösen von Salzen entstehenden leitenden Lösungen in allen Medien in derselben Weise zustande kommen, nämlich durch den Zerfall der hineingebrachten Salze in gleichartige Ionen. Meine Untersuchungen über den *HF* als elektrolytisches Lösungsmittel zeigen, dass diese Voraussetzung nicht allgemein zutrifft, sondern dass z. B. beim Auflösen der Salze in *HF* mit Ausnahme allein der Fluoride ganz andere Ionenarten gebildet werden, als wenn wir die gleichen Salze in Wasser lösen. Ob und wie weit auch beim Auflösen der Salze in anderen Lösungsmitteln Ionen besonderer Art entstehen, lässt sich vorläufig aus Mangel an eingehenden Versuchen kaum übersehen. Solange aber diese Frage nicht geklärt ist, bildet die WALDENsche Arbeit trotz ihres umfangreichen Materials keine gesicherte Erfahrungsgrundlage für den von ihm gezogenen Schluss. Im Zusammenhang mit den vorhin angeführten experimentellen Ergebnissen und theoretischen Überlegungen wird man vielmehr berechtigte Zweifel hegen, dass die Lösungsmittel auf gelöste Dipole überhaupt eine dielektrische Wirkung ausüben. Des weiteren aber möchte ich darauf hinweisen, dass

[1]) Im Interesse der Klarheit ist es bedauerlich, dass P. WALDEN nicht selbst darauf hinweist, dass er den von ihm wie von vielen Autoren bisher verfochtenen Standpunkt der Parallelität der DK der Lösungsmittel mit ihrem Lösungsvermögen aufgegeben hat und nur die mit ihrem Ionisierungsvermögen aufrecht erhält (siehe z. B. die Zusammenstellung in P. WALDEN, Die Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, S. 427ff., Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1924).

zwischen dem Lösungs- und dem Ionisierungsvermögen eines Lösungsmittels, wie ich schon in früheren Arbeiten gezeigt habe und worauf ich auch in dieser Arbeit noch zurückkommen werde, ein fester und völlig eindeutiger Zusammenhang besteht, so dass, wenn die eine Eigenschaft der Lösungsmittel durch ihre DK bedingt wäre, es auch die andere sein müsste.

Zweifel an dem allein bestimmenden Einfluss der DK der Lösungsmittel für ihr Ionisierungsvermögen sind übrigens schon von NERNST selbst und in neuerer Zeit auch von anderer Seite geäussert worden. NERNST weist in seinem Lehrbuch darauf hin, dass die DK für das Ionisierungsvermögen eines Lösungsmittels nicht allein massgebend sei[1]). In diesem Sinne schreibt auch C. FRENZEL[2]): „Die DK ist, wie NERNST hervorhebt und neuerdings durch BRÜHL in überzeugender Weise dargetan ist, für die dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels sicherlich nicht allein massgebend, sondern die spezifisch chemischen Einflüsse des letzteren werden hierbei gewiss auch in Frage kommen."

So wurde z. B. von JANNOVICH-TESSARIN[3]) nachgewiesen, dass Ameisensäure (DK = 62) ein vorzügliches Dissoziationsmittel für Salze, dagegen gar nicht für Salzsäure und Trichloressigsäure ist. Desgleichen hat eine Reihe von Untersuchungen das Resultat ergeben, dass absolut methyl- und äthylalkoholische Lösungen[4]) von manchen Elektrolyten besseres Leitvermögen zeigen als mit Wasser versetzte, während die DK der betreffenden Lösungsmittel auf Zusatz von Wasser steigende Werte aufweisen. FAJANS erwähnt in einer seiner Arbeiten ebenfalls das Verhalten der Salzsäure in Ameisensäure und knüpft hieran die Bemerkung, dass man die dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels nicht summarisch auf die DK zurückführen dürfe[5]). H. ULICH und E. J. BIRR[6]) führen in einer von ihnen gegebenen Übersicht über den molekularen Zustand von Salzen in Lösungen aus, dass man zwischen nivellierenden und differenzierenden Lösungsmitteln unterscheiden müsse, eine Unterscheidung, die natürlich nur dann einen Sinn hat, wenn die DK für die elektrolytische Dissoziation nicht der allein massgebende Faktor ist.

---

[1]) W. NERNST, Theoretische Chemie, 9. bis 15. Aufl., S. 439. 1926. [2]) C. FRENZEL, Z. Elektrochem. **6**, 478. 1900. [3]) JANNOVICH-TESSARIN, Z. physikal. Ch. **20**, 251. 1896. [4]) Insbesondere COHEN, Z. physikal. Ch. **25**, 1. 1898. [5]) K. FAJANS, Z. Elektrochem. **34**, 503. 1928. [6]) H. ULICH und E. J. BIRR, Z. angew. Ch. **41**, 1141. 1928.

Endlich möchte ich noch eine neuere Äusserung von P. Walden anführen, in der er ebenfalls zwischen nivellierenden und differenzierenden Lösungsmitteln unterscheidet und dann ausführt, dass kein direkter Zusammenhang zwischen dem nivellierenden oder differenzierenden Charakter des Solvens und seiner DK oder seinem elektrischen Moment besteht, sondern dass das Differenzierungsvermögen stark durch den chemischen Charakter des Lösungsmittels beeinflusst zu werden scheint[1]).

Abschliessend wiederhole ich, dass ich aus dem gesamten vorliegenden Tatsachenmaterial wie auch aus den bisherigen theoretischen Erörterungen der hier behandelten Fragen zu keinem anderen Schluss zu kommen vermag als dem, dass die Grundvoraussetzung der elektrostatischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation, nämlich eine Parallelität des Lösungs- und Ionisierungsvermögens der Lösungsmittel mit ihrer DK nicht erfüllt ist, und dass auch die zu ihrer Erklärung herangezogenen Annahmen weder durch die Erfahrung noch auf theoretischem Wege einwandfrei fundiert sind.

Dies Ergebnis, das ich hier noch einmal ausführlich begründet habe, steht mit der zur Zeit herrschenden Auffassung in scharfem Gegensatz. Ich würde es daher begrüssen, wenn alsbald eine Klärung über die Berechtigung der von mir erhobenen Einwände eintreten würde, zumal das fast schon dogmatische Festhalten an dem entscheidenden Einfluss der DK einer Weiterentwicklung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation äusserst hemmend entgegensteht, so dass abweichende Ansichten abgelehnt werden, ohne dass man es für nötig hält, sich näher mit ihnen zu beschäftigen.

Auf einen Einwand, der mir wiederholt gemacht wurde und der eine Erklärung dafür bietet, dass manche Kollegen glaubten, meine Arbeiten a priori ablehnen zu müssen, möchte ich im folgenden eingehen. Der hierbei vertretene Standpunkt wurde etwa wie folgt formuliert: „Aus der Leitfähigkeit der Elektrolyte und der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes muss man unbedingt folgern, dass die Zerfallteile der Elektrolyte, elektrisch geladen' sind. Wenn sie aber ‚elektrisch geladen' sind, so muss man auch weiter folgern, dass sie solvatisierte Gasionen sind." Ich habe hierauf in der Regel erwidert: Wir kennen die Tatsache der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes. Wenn wir aber

[1]) P. Walden und E. J. Birr, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 269. 1929.

hieraus den Schluss ziehen, dass die Zerfallteile der Elektrolyte „elektrisch geladen“ seien, so geben wir hiermit keineswegs eine „Erklärung“ der elektrolytischen Leitfähigkeit, sondern nur eine in andere Worte gekleidete Umschreibung der Tatsache, dass die elektrolytische Leitfähigkeit vorhanden ist. Eine „Erklärung“ der elektrolytischen Leitfähigkeit würde erst dann gegeben sein, wenn wir ebenso wie bei den Gasionen auch bei den Lösungsionen genau definieren könnten, was ein „elektrisch geladenes Lösungsion“ bedeutet, durch welche Kräfte sein Ladungszustand hervorgerufen wird und wie der Mechanismus der elektrolytischen Dissoziation zu deuten ist. Eine solche „Erklärung“ würde gegeben sein, wenn wir die Lösungsionen etwa im Sinne von Fajans und Born als solvatisierte Gasionen auffassen könnten. Nachdem sich aber diese Auffassung als unvereinbar mit den Tatsachen herausgestellt hat, fehlen alle zu einer wirklichen Erklärung nötigen Unterlagen. Wenn man dies übersieht und in dem Wort von den „elektrisch geladenen Lösungsionen“ mehr sieht als eine Umschreibung der Erfahrungstatsache der elektrolytischen Leitfähigkeit, so ist dies Wort nur zu sehr geeignet, eine Scheinerklärung vorzutäuschen und die Aufmerksamkeit von den Problemen abzulenken, welche noch zu lösen sind, bevor wir die elektrolytische Dissoziation wirklich erklären können.

Nach diesen mehr negativen, aber doch wohl unumgänglich notwendigen Ausführungen möchte ich versuchen auszuführen, was wir über das Zustandekommen der elektrolytischen Dissoziation und das Wesen des Lösungsionenzustands auf Grund der bisher bekannten Tatsachen aussagen können, ohne zu neuen unbewiesenen Hypothesen unsere Zuflucht nehmen zu müssen. Ich möchte anknüpfen an das, was wir über den Ladungszustand der Atome (bzw. Atomgruppen) in den polaren Verbindungen aussagen können und über die Kräfte, welche diesen Ladungszustand bedingen. Auch hier spricht man wohl davon, dass die Atome in den polaren Verbindungen „elektrisch geladen“ seien. Aber man weiss, dass dieser Ladungszustand mit dem der Gasionen nicht identisch ist, sondern dass hier noch das Problem zu lösen ist, durch welche Kräfte dieser Ladungszustand verursacht und aufrecht erhalten wird. Ich glaube nun zeigen zu können, dass dieses Problem des Zustandekommens des Ladungszustands der Elemente in den polaren Verbindungen in engster Beziehung steht zu dem Problem des Zustandekommens der elektrolytischen Dissoziation, und dass beide Probleme auf dieselben Kräfte zurückzuführen sind.

Endlich möchte ich noch eine neuere Äusserung von P. Walden anführen, in der er ebenfalls zwischen nivellierenden und differenzierenden Lösungsmitteln unterscheidet und dann ausführt, dass kein direkter Zusammenhang zwischen dem nivellierenden oder differenzierenden Charakter des Solvens und seiner DK oder seinem elektrischen Moment besteht, sondern dass das Differenzierungsvermögen stark durch den chemischen Charakter des Lösungsmittels beeinflusst zu werden scheint[1]).

Abschliessend wiederhole ich, dass ich aus dem gesamten vorliegenden Tatsachenmaterial wie auch aus den bisherigen theoretischen Erörterungen der hier behandelten Fragen zu keinem anderen Schluss zu kommen vermag als dem, dass die Grundvoraussetzung der elektrostatischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation, nämlich eine Parallelität des Lösungs- und Ionisierungsvermögens der Lösungsmittel mit ihrer DK nicht erfüllt ist, und dass auch die zu ihrer Erklärung herangezogenen Annahmen weder durch die Erfahrung noch auf theoretischem Wege einwandfrei fundiert sind.

Dies Ergebnis, das ich hier noch einmal ausführlich begründet habe, steht mit der zur Zeit herrschenden Auffassung in scharfem Gegensatz. Ich würde es daher begrüssen, wenn alsbald eine Klärung über die Berechtigung der von mir erhobenen Einwände eintreten würde, zumal das fast schon dogmatische Festhalten an dem entscheidenden Einfluss der DK einer Weiterentwicklung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation äusserst hemmend entgegensteht, so dass abweichende Ansichten abgelehnt werden, ohne dass man es für nötig hält, sich näher mit ihnen zu beschäftigen.

Auf einen Einwand, der mir wiederholt gemacht wurde und der eine Erklärung dafür bietet, dass manche Kollegen glaubten, meine Arbeiten a priori ablehnen zu müssen, möchte ich im folgenden eingehen. Der hierbei vertretene Standpunkt wurde etwa wie folgt formuliert: „Aus der Leitfähigkeit der Elektrolyte und der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes muss man unbedingt folgern, dass die Zerfallteile der Elektrolyte, elektrisch geladen‘ sind. Wenn sie aber ‚elektrisch geladen‘ sind, so muss man auch weiter folgern, dass sie solvatisierte Gasionen sind.“ Ich habe hierauf in der Regel erwidert: Wir kennen die Tatsache der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes. Wenn wir aber

[1]) P. Walden und E. J. Birr, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 269. 1929.

hieraus den Schluss ziehen, dass die Zerfallteile der Elektrolyte „elektrisch geladen" seien, so geben wir hiermit keineswegs eine „Erklärung" der elektrolytischen Leitfähigkeit, sondern nur eine in andere Worte gekleidete Umschreibung der Tatsache, dass die elektrolytische Leitfähigkeit vorhanden ist. Eine „Erklärung" der elektrolytischen Leitfähigkeit würde erst dann gegeben sein, wenn wir ebenso wie bei den Gasionen auch bei den Lösungsionen genau definieren könnten, was ein „elektrisch geladenes Lösungsion" bedeutet, durch welche Kräfte sein Ladungszustand hervorgerufen wird und wie der Mechanismus der elektrolytischen Dissoziation zu deuten ist. Eine solche „Erklärung" würde gegeben sein, wenn wir die Lösungsionen etwa im Sinne von FAJANS und BORN als solvatisierte Gasionen auffassen könnten. Nachdem sich aber diese Auffassung als unvereinbar mit den Tatsachen herausgestellt hat, fehlen alle zu einer wirklichen Erklärung nötigen Unterlagen. Wenn man dies übersieht und in dem Wort von den „elektrisch geladenen Lösungsionen" mehr sieht als eine Umschreibung der Erfahrungstatsache der elektrolytischen Leitfähigkeit, so ist dies Wort nur zu sehr geeignet, eine Scheinerklärung vorzutäuschen und die Aufmerksamkeit von den Problemen abzulenken, welche noch zu lösen sind, bevor wir die elektrolytische Dissoziation wirklich erklären können.

Nach diesen mehr negativen, aber doch wohl unumgänglich notwendigen Ausführungen möchte ich versuchen auszuführen, was wir über das Zustandekommen der elektrolytischen Dissoziation und das Wesen des Lösungsionenzustands auf Grund der bisher bekannten Tatsachen aussagen können, ohne zu neuen unbewiesenen Hypothesen unsere Zuflucht nehmen zu müssen. Ich möchte anknüpfen an das, was wir über den Ladungszustand der Atome (bzw. Atomgruppen) in den polaren Verbindungen aussagen können und über die Kräfte, welche diesen Ladungszustand bedingen. Auch hier spricht man wohl davon, dass die Atome in den polaren Verbindungen „elektrisch geladen" seien. Aber man weiss, dass dieser Ladungszustand mit dem der Gasionen nicht identisch ist, sondern dass hier noch das Problem zu lösen ist, durch welche Kräfte dieser Ladungszustand verursacht und aufrecht erhalten wird. Ich glaube nun zeigen zu können, dass dieses Problem des Zustandekommens des Ladungszustands der Elemente in den polaren Verbindungen in engster Beziehung steht zu dem Problem des Zustandekommens der elektrolytischen Dissoziation, und dass beide Probleme auf dieselben Kräfte zurückzuführen sind.

Ich glaube weiter zeigen zu können, dass man auf diesem Wege zu einer Erklärung der in reinen Lösungsmitteln und in Lösungen gegenüber der Gasphase veränderten Dissoziation gelangen kann, und zwar ganz unabhängig davon, ob es sich hierbei um gewöhnliche oder um elektrolytische Dissoziationen handelt[1]).

Wenn zwei Elemente K und A miteinander reagieren und die Verbindung (KA) bilden, so ist die maximale Arbeit $A_{\max}$, welche wir bei diesem Vorgang gewinnen können, nach dem Massenwirkungsgesetz durch folgende Gleichung gegeben:

$$A_{\max} = R\,T \ln k. \tag{1}$$

Hierin ist k durch die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes gegeben:

$$\frac{c(K) \cdot c(A)}{c(KA)} = k, \tag{2}$$

worin $c(K)$, $c(A)$ und $c(KA)$ die Konzentrationen der Atome K und A bzw. der Verbindung (KA) bedeuten.

Die Gleichung (1) gilt ganz unabhängig davon, ob und wie weit die entstehenden Verbindungen einen polaren Charakter tragen oder ob sie im Grenzfalle unpolar sind. Wir können uns vorstellen, dass dasselbe Element K zu zwei Elementen A und A' die gleiche Affinität besitzt, dass also bei der Bildung der Verbindungen (KA) und (KA') die gleiche Arbeit geleistet wird, und dass trotzdem die eine der Verbindungen einen ausgesprochen polaren, die andere einen praktisch unpolaren Charakter hat.

Wir können uns auch vorstellen, dass die Verbindungen nicht aus den neutralen Atomen, sondern auch aus ihren Ionen entstehen. Wenn wir die maximale Arbeit, welche beim Aufbau der Verbindungen aus den ionisierten Atomen, d. h. aus ihren Gasionen, gewonnen werden kann, mit $A_{\max I}$ bezeichnen, so wird die Gleichung bestehen:

$$A_{\max I} = A^{\max} + I_{(K)} + E_{(A)}.$$

Hierin bedeutet $I_{(K)}$ die Ionisierungsarbeit des Elements K und $E_{(A)}$ die Elektroaffinität des Elements A. Auch hier können die entstehenden Verbindungen wieder einen mehr oder weniger polaren oder im Grenzfalle einen unpolaren Charakter haben. Da die Ionisierungsspannungen und die Elektroaffinitäten für jedes gegebene Ele-

---

[1]) Hierzu ist zunächst eine Reihe von Festsetzungen nötig, wobei ich wegen weiterer Einzelheiten auf das Buch von P. Debye, „Polare Molekeln" und auf das Lehrbuch der chemischen Physik von A. Eucken verweise.

ment gegebene Grössen sind, so ist mit der Bildungsenergie aus den Atomen auch die aus den Ionen gegeben. Es folgt also, dass die Grösse der maximalen Arbeit, welche bei der Bildung der Verbindungen aus den Atomen oder aus den Ionen gewonnen werden kann, nichts darüber besagt, ob und in welchem Ausmass die entstehenden Verbindungen polar oder unpolar sind.

Thermodynamische Zusammenhänge können hierüber überhaupt nichts aussagen. Es wird vielmehr allein durch atomtheoretische Betrachtungen, die freilich bis heute noch nicht genügend ausgebaut sind, möglich sein, Wege zu finden, welche zu einer Berechnung der Veränderungen der Elektronenkonfigurationen führen können, welche eintreten, wenn Atome zu einer Verbindung zusammentreten. Eine Vorausberechnung von Dipolmomenten und damit des Ladungszustands von Atomen in ihren Verbindungen ist bis heute nicht möglich, und um zu entscheiden, in welchem Betrage eine entstehende Verbindung einen polaren Charakter trägt, sind wir — abgesehen von Analogieschlüssen auf Grund der Regelmässigkeiten des periodischen Systems — allein auf das Experiment angewiesen.

Was nun den Zustand anbetrifft, in dem sich ein Element in einer seiner Verbindungen befindet, so können wir ihn offenbar — und zwar gleichgültig, ob überhaupt oder in welchem Betrage ein polarer Charakter vorhanden ist — als einen mehr oder weniger deformierten Ionenzustand oder mit gleicher Berechtigung als einen mehr oder weniger polarisierten Atomzustand bezeichnen. Greifbare Bedeutung hätte eine solche Bezeichnung erst dann, wenn hiermit brauchbare Unterlagen für Berechnungen der entstehenden Dipolmomente gegeben wären. Solange es aber nicht möglich ist, den Zustand, in dem sich die Elemente in ihren Verbindungen befinden, auf einfacherem Wege aus dem atomaren oder aus dem Ionenzustand abzuleiten, geben diese Bezeichnungen keine tiefer führende Aufklärung über den Zustand, in dem sich die Elemente in ihren Verbindungen befinden. Da überdies atomarer und Gasionenzustand in bekannter einfacher Weise miteinander verknüpft sind, so ist mit der Berechnung aus dem einen stets auch die aus dem anderen Zustand möglich.

Ich habe vorhin darauf hingewiesen, dass der Betrag der Polarität der Verbindungen nicht von der Grösse der chemischen Affinitätskräfte an sich, sondern von dem spezifischen Charakter dieser Kräfte abhängt, der für die einzelnen Atome oder Atomgruppen jeweils verschieden ist. Hier ist jedoch noch folgendes hinzuzufügen. Wenn wir

bei einer gegebenen Verbindung mit einem gewissen Polarisationszustand der in ihr verbundenen Elemente die vorhandenen chemischen Affinitätskräfte kontinuierlich abschwächen könnten, so müsste der Polarisationszustand der Elemente allmählich verschwinden und diese schliesslich beim Aufhören der chemischen Affinitäten in den neutralen unpolarisierten Atomzustand übergehen.

Bei einer exothermen Verbindung würde dieser Fall eintreten, wenn wir die Temperatur so weit erhöhen, bis die chemischen Affinitätskräfte gleich Null werden und die Dissoziationskonstante den Wert 1 erreicht. Alsdann kann bei Eintritt der Verbindung keine Arbeit mehr gewonnen werden und somit müssten sich die reagierenden Atome in der Verbindung in einem gleichen Zustand wie als freie Atome befinden. Dieser Schluss gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass bei Bildung der Verbindung keine inneren Kompensationen eintreten. Es ist aber ohne weiteres der Fall denkbar, dass, obwohl bei Bildung der Verbindung nach aussen keine Energie abgegeben wird, die dem Bindungszustand zugehörigen Elektronenkonfigurationen der Atome wesentlich andere sind, als wenn sich die Atome in freiem Zustand befinden.

Wenn wir unsere Kenntnisse über den Zustand, in dem sich die Atome in den Verbindungen befinden, zusammenfassen, so lässt sich über die hier interessierenden Punkte das Folgende sagen[1]):

1. Die Atome befinden sich in ihren Verbindungen in einem mehr oder weniger polarisierten Zustand, d. h. in einem gewissen Ladungszustand, der im Grenzfalle bei völlig unpolaren Verbindungen ganz verschwindet. Zwischen polaren und unpolaren Verbindungen besteht also in dieser Hinsicht kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied.

2. Der Ladungszustand der Atome in den polaren Verbindungen wird durch die zwischen ihnen wirkenden chemischen Affinitätskräfte bedingt und aufrecht erhalten. Die chemischen Affinitätskräfte selbst sind nicht durch rein Coulombsche Kräfte zwischen geladenen Ionen darstellbar.

3. Der Betrag der Polarität der Verbindungen oder ihr Dipolmoment hängt nicht von der Grösse der chemischen Affinitäten an sich, sondern von ihrem spezifischen Charakter ab. Mit Abnahme der

[1]) Siehe hierzu die Verhandlungen über das Thema: Die Arten chemischer Bindung und der Bau der Atome (Z. Elektrochem. [illegible], 426 bis 546. 1928).
34

chemischen Affinitäten wird jedoch in jedem einzelnen Falle auch das Dipolmoment geringer werden, so dass mit dem Aufhören der chemischen Affinitäten auch die Polarisation der Atome verschwindet und diese schliesslich im neutralen Normalzustand zurückbleiben.

Der Ladungszustand der Lösungsionen ist ein ähnlicher wie der Ladungszustand der Atome in ihren polaren Verbindungen und wird durch Kräfte gleicher Art bedingt und aufrecht erhalten.

Ich möchte nun im folgenden darzulegen versuchen, dass sich die Zerfallteile der Verbindungen in flüssigen Phasen in ganz ähnlichen Zuständen wie in ihren Verbindungen selbst befinden, und dass diese Zustände auch durch die gleichen Kräfte hervorgerufen und aufrecht erhalten werden. In Anwendung auf die Lösungsionen würde dies bedeuten, dass ihr Ladungszustand ein ähnlicher ist wie der, den die entsprechenden Atome in ihren polaren Verbindungen annehmen. Die einzige Voraussetzung, welche wir bei der Entwicklung dieses Gedankenganges zu machen haben, ist die, dass die chemischen Affinitäten, welche die Atome in ihren Verbindungen zusammenhalten, durch den Bindungszustand nicht völlig abgesättigt sind, sondern dass ihre Wirkungen auch nach aussen bemerkbar bleiben und in die Erscheinung treten, wenn reaktionsfähige Elemente nur in hinreichend grosse Nähe der Verbindungen gelangen. Eine solche Annahme wird für den Chemiker nicht befremdend sein, da sie sich wenigstens zum Teil mit dem deckt, was man in der Chemie auch als Nebenvalenz oder Feldvalenz bezeichnet. Wir wollen diesen Gedankengang zunächst für den Zerfall von reinen Lösungsmitteln oder geschmolzenen Verbindungen entwickeln.

Es sei die Verbindung (KA) gegeben, welche nach der Gleichung $(KA) = K + A$ in ihre Bestandteile zerfallen ist. Wir nehmen an, dass die Verbindung (KA) auf die Atome K und A chemische Wirkungen auszuüben vermag, sobald sich diese Atome nur in hinreichend grosser Nähe befinden. In einer idealen Gasphase wird eine solche Annäherung nur ausserordentlich selten eintreten, so dass sich die Zerfallteile im wesentlichen in einem völlig unbeeinflussten Zustand befinden. Völlig anders aber liegen die Verhältnisse, wenn die dissoziierenden Verbindungen in flüssiger Phase vorliegen. In einer flüssigen Phase bestehen zwischen den Molekülen der undissoziierten Verbindung die bekannten van der Waalsschen Kohäsionskräfte, die wir im folgenden kurz Binnenkräfte nennen wollen. Diese Binnenkräfte sind die Ursache

des flüssigen Zustands. Sie bewirken zunächst, dass sich die undissoziierten Moleküle in um so grösserer Nähe zueinander befinden, je grösser diese Kräfte sind. Da wir aber auch in der flüssigen Phase ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Verbindung und ihren Zerfallteilen annehmen müssen, so folgt, dass sich die vorhandenen Zerfallteile in verhältnismässig grosser Nähe von Flüssigkeitsmolekülen befinden und daher — wenigstens für den Bruchteil, dessen Annäherung bei dem jeweiligen Betrag der vorhandenen Binnenkräfte gross genug ist — der Wirkung der angenommenen Affinitätskräfte unterliegen. Durch diese Affinitätskräfte werden die Atome beeinflusst und verändert, so dass sie in einen Zustand hineinversetzt werden, der — da durch die gleichen Kräfte hervorgerufen — dem ähnlich ist, in dem sie sich in den Verbindungen selbst befinden.

Wir wollen diese Verhältnisse bildlich veranschaulichen. Fig. 1 möge den Zustand in einer idealen Gasphase darstellen. Die Anordnung der Moleküle und ihrer Zerfallteile ist eine völlig regellose und

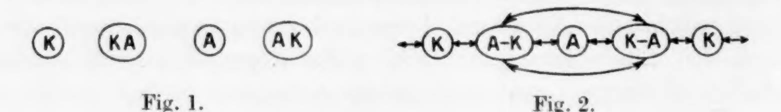


Fig. 1. Fig. 2.

ungeordnete, da ja bei Gültigkeit der Gasgesetze und im Gleichgewicht keine weiteren Wechselwirkungen und gegenseitigen Beeinflussungen zwischen den Atomen und Molekülen stattfinden.

Fig. 2 möge darstellen, wie die Verhältnisse in einer flüssigen Phase liegen. Die gebogenen Linien zwischen den Molekülen des Lösungsmittels sollen die van der Waalsschen Kohäsionskräfte darstellen. Je grösser diese Kräfte sind, um so dichter sind die (KA)-Moleküle beieinander gelagert. Die freien A-Atome sollen nach Annahme chemische Affinitäten zu den K-Atomen der Lösungsmittelmoleküle und die freien K-Atome zu ihren A-Atomen haben. Diese Affinitäten sind durch gerade Striche gekennzeichnet. Durch diese Affinitäten wird gleichzeitig eine gewisse Ordnung in der Lagerung der Lösungsmittelmoleküle und ihrer Zerfallteile bewirkt, indem die K-Atome der Lösungsmittelmoleküle den freien A-Atomen zugewandt sind, und ihre A-Atome den freien K-Atomen, wie es Fig. 2 zeigt. Durch die Betätigung derartiger Affinitäten werden die Zustände, in denen sich die Zerfallteile einer Verbindung in einer flüssigen Phase befinden, wesentlich andere sein, als bei dem Zerfall in einer idealen

Gasphase, und zwar um so mehr, je grösser die die flüssige Phase bedingenden Binnenkräfte sind. Gleichzeitig mit dem Übergang der Zerfallteile in einen veränderten Zustand muss die Bindung zwischen den Atomen in den Lösungsmittelmolekülen selbst in einem gewissen Betrage gelockert werden (in der Figur sind die (KA)-Moleküle deshalb länglich gezeichnet), und zwar in demselben Masse, wie die Zerfallteile K und A durch diese Wechselwirkungen beeinflusst werden. Diese Wechselwirkungen müssen offenbar eine Grenze finden, wenn mit zunehmenden Binnenkräften der Abstand der Zerfallteile von den benachbarten Molekülen gleich dem Abstand der Atome in den Molekülen geworden ist. Alsdann werden wir, wie es in Fig. 2a dargestellt ist, zwischen unverbundenen und verbundenen Molekülen überhaupt keinen Unterschied mehr machen können, es wird ein vollständiger Zerfall eingetreten sein. Dieser Grenzzustand wird dann erreicht sein, wenn die Binnenkräfte zwischen den Molekülen von gleicher Grössenordnung sind wie die chemischen Affinitätskräfte zwischen den unverbundenen Atomen.



Fig. 2a.

Wir haben bisher keine Rücksicht darauf genommen, ob die Verbindung (KA) polar oder unpolar ist. Wenn es sich um eine polare Verbindung handelt, in der die Atome einen Ladungszustand besitzen, so werden auch die Zerfallteile in der Flüssigkeitsphase einen Ladungszustand annehmen, wie es in Fig. 3 dargestellt ist. Auch hier ist natürlich der schon in Fig. 2a dargestellte Zustand möglich, dass die Binnenkräfte ebenso gross sind wie die Affinitätskräfte, so dass wir alsdann eine praktisch vollständige Dissoziation haben. Die Zerfallteile nehmen also unter diesen Bedingungen einen Ladungszustand an, der durch Kräfte gleicher Art hervorgerufen und aufrecht erhalten wird, wie der Ladungszustand in den polaren Verbindungen selbst. Dies ist aber, soweit ich sehe, zunächst das Einzige, was wir mit Sicherheit über den Ladungszustand der Zerfallteile reiner Flüssigkeiten und geschmolzener Salze aussagen können.

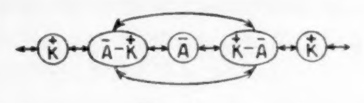


Fig. 3.

Es wird nun unsere Aufgabe sein, zu untersuchen, ob wir auf diesem Wege, d. h. durch vergleichende Berücksichtigung der Binnenkräfte und der Atomaffinitäten, die in reinen Lösungsmitteln und geschmolzenen Salzen vorhandenen Dissoziationen erklären können.

Dabei hätten wir bei unpolaren Verbindungen eine gewöhnliche und bei polaren Verbindungen eine elektrolytische Dissoziation zu erwarten.

Bevor wir jedoch hierzu übergehen, wollen wir noch untersuchen, was eintritt, wenn wir in ein gegebenes Lösungsmittel Elemente hineinbringen, welche von den Zerfallteilen des Lösungsmittels verschieden sind. Wenn wir ein Element E in das Lösungsmittel (KA) hineinbringen, so würden als wirkende Kräfte die Affinitäten in Frage kommen, welche das Element E einerseits zu K und andererseits zu A hat und welche die Bildung der Verbindungen (EK) und (EA) zur Folge haben würden.

Wenn wir uns einmal vorstellen, dass diese Affinitäten einander gleich sind, so wird die in Fig. 4 dargestellte Anordnung zustande kommen. Zwischen dem Element E und dem A- wie dem K-Atom des Lösungsmittels bestehen alsdann gleiche Affinitäten und E wird sich in gleicher Weise an die K- wie an die A-Seite der Lösungsmittelmoleküle anzulagern versuchen. Dies wird zur Folge haben, dass die K- und A-Seiten der Lösungsmittelmoleküle nach wie vor wie beim reinen Lösungsmittel aneinander grenzen und wir können uns vielleicht denken, dass dies dahin führt, dass das Element E ganz aus dem Lösungsmittel herausgedrängt wird.

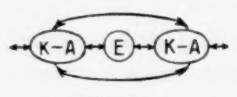


Fig. 4.

Sobald aber die Affinitäten verschieden sind, wenn also E zu A eine grössere Affinität hat als zu K, wird die Anordnung Fig. 5 zustande kommen, d. h. das Element E wird beiderseitig die A-Seiten der Lösungsmittelmoleküle anlagern. Wenn wir uns vorstellen, dass die Flüssigkeitsmoleküle wie auch die entstehenden Verbindungen (EK) und (EA) polaren Charakter haben, so würde bei gleichen Affinitäten das Element E von der einen Seite positiv, von der anderen Seite negativ beeinflusst werden müssen, was doch kaum zu einem anderen Ergebnis als dem der Herausdrängung des Elements E aus der flüssigen Phase führen kann. Bei verschiedenen Affinitäten wird die stärkere Affinität über den Sinn der Ladung entscheiden, den das Element E annimmt.

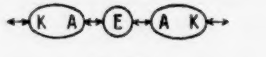


Fig. 5.


Fig. 5a

Gemäss Fig. 5a würde E also einen positiven Ladungscharakter annehmen, wenn seine chemische Verwandtschaft zu A die zu K über-

wiegt. Wir können auch wohl den weiteren Schluss ziehen, dass der Ladungscharakter, den das Element annimmt, um so ausgeprägter sein wird, je mehr die eine Affinität die andere überwiegt, und dass ein Element um so intensiver in dem Lösungsmittel festgehalten wird, je verschiedener seine Affinitäten zu den Zerfallteilen des Lösungsmittels sind. Hiermit aber wären auch die Lösungskräfte gegeben, welche von dem Lösungsmittel auf das betreffende Element ausgeübt werden.

Wenn wir die Elemente, welche zu dem anodischen Bestandteil des Lösungsmittels eine grössere Verwandtschaft haben als zum kathodischen, allgemein mit B, und diejenigen, welche zum kathodischen Bestandteil eine grössere Verwandtschaft haben als zum anodischen, mit S bezeichnen, so würde sich das in Fig. 6 dargestellte Bild ergeben. Die Elemente B würden positiv, die Elemente S negativ polarisiert werden. Bei gleichen Affinitäten würde keine Polarisation eintreten, während der Betrag der Polarisation und zugleich die Lösungskräfte um so grösser sein werden, je grösser der Unterschied in den Affinitäten zu den beiden Komponenten des Lösungsmittels ist. Wir kämen also zu dem Ergebnis, dass alle Elemente, welche zu dem anodischen Bestandteil eines gegebenen Lösungsmittels eine grössere Affinität haben als zu seinem kathodischen, sich in diesem als Kationen, diejenigen Elemente, bei denen das Gegenteil der Fall ist, als Anionen lösen sollten.

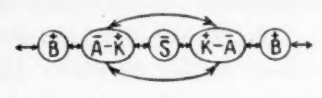


Fig. 6.

Dieses Ergebnis, zu dem wir hier mehr bildlich anschaulich gekommen sind, lässt sich, wie ich schon an anderen Stellen gezeigt habe, in thermodynamisch einwandfreier Weise ableiten. Wenn ein Element E in einem gegebenen Lösungsmittel (KA) als Kation in Lösung geht, so kann es dies entsprechend der Reaktionsgleichung

$$E + \overset{+}{K} = \overset{+}{E} + K$$

nur, indem es aus dem Lösungsmittel den kathodischen Bestandteil verdrängt. Es muss aber zu demselben Ergebnis führen, ob wir das Element mit dem flüssigen oder mit dem gasförmigen Lösungsmittel reagieren lassen. Für die gasförmige Phase aber ist es ohne weiteres klar, dass nur diejenigen Elemente den kathodischen Bestandteil des Lösungsmittels in Überschuss in Freiheit setzen können, bei denen die chemische Verwandtschaft zum anodischen Bestandteil grösser ist

als zum kathodischen. Auf die ausführliche Ableitung dieses Gedankengangs, die ich schon an anderen Stellen gegeben habe, kann ich hier nur verweisen[1]). Wir kommen also zu folgenden Ergebnissen:

1. In den flüssigen Phasen unterliegen die auch in der Gasphase vorhandenen Zerfallteile der Verbindungen wegen der grossen gegenseitigen Annäherung der Moleküle den bekannten chemischen Verwandtschaftskräften, welche bewirken, dass sich die in Gas- und Flüssigkeitsphase auftretenden Dissoziationen wesentlich voneinander unterscheiden, und zwar nicht nur hinsichtlich ihres Betrags, sondern auch hinsichtlich des Zustands, in dem sich die Zerfallteile befinden.

2. Ob die Zerfallteile in den flüssigen Phasen einen Ladungscharakter annehmen oder nicht, hängt nicht von der Grösse der wirkenden chemischen Affinitäten an sich, sondern von ihrem spezifischen Charakter ab, und zwar in derselben Weise, wie allein der spezifische Charakter der Affinitäten und nicht ihre Grösse darüber entscheidet, ob die entstehenden Verbindungen polar sind oder nicht.

3. Der Betrag, um den die in der Gasphase vorhandene Dissoziation in der flüssigen Phase verändert wird, ist wesentlich durch die in der flüssigen Phase vorhandene gegenseitige Annäherung der Moleküle des Lösungsmittels bestimmt, welche mit wachsenden Binnenkräften zunimmt. Da nun die Erfahrung zeigt, dass die Binnenkräfte um so grösser sind, je ausgeprägter der polare Charakter der Moleküle des Lösungsmittels ist, so würde hieraus folgen, dass die elektrolytische Dissoziation bevorzugt in Lösungsmitteln auftreten wird, welche ein möglichst grosses Dipolmoment und zugleich möglichst grosse Binnenkräfte haben. Dipolmoment und Grösse der Binnenkräfte bedingen aber nach der Debyeschen Theorie die DK der Lösungsmittel, so dass wir hierin eine Erklärung haben für die bei chemisch ähnlichen Lösungsmitteln vorhandenen Parallelitäten ihres Lösungs- und Dissoziierungsvermögens mit ihren DK.

Es sei hervorgehoben, dass wir hiermit zu einer Erklärung dieser Parallelität gelangen, ohne die Annahme einer dielektrischen Wirkung der Lösungsmittel auf gelöste Verbindungen. Wir sehen zugleich weiter, dass diese Parallelität nach unserer Erklärung — im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen — nur bei chemisch ähnlichen Lösungsmitteln, d. h. bei gleichartigen Affinitäten der Elemente zu den Komponenten der Lösungsmittel, vorhanden zu sein braucht, während sie nach der elektrostatischen Theorie der elektrolytischen

[1]) Siehe besonders K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. **128**, 239. 1927.

Dissoziation allgemein und unabhängig von der chemischen Natur des Lösungsmittels vorhanden sein sollte.

4. Die Frage, ob ein gegebenes Element in einem gegebenen Lösungsmittel Ionen zu bilden vermag, hängt demgemäss nicht nur von dem Dipolmoment und den Binnenkräften des Lösungsmittels, sondern entscheidend davon ab, ob das betreffende Element zu den Zerfallteilen des Lösungsmittels gleiche Affinitäten hat oder nicht. Wenn es zu den Zerfallteilen des Lösungsmittels gleiche Affinitäten hat, verhält es sich dem Lösungsmittel gegenüber neutral, d. h. vermag in ihm keine Ionen zu bilden. Bei verschiedenen Affinitäten aber vermag es in dem Lösungsmittel Ionen zu bilden, und zwar mit um so grösserer Tendenz, je mehr diese Affinitäten verschieden sind.

5. Als weiteres wesentliches Ergebnis folgt endlich, dass eine in einem Lösungsmittel vorhandene elektrolytische Dissoziation kontinuierlich in die in der zugehörigen Gasphase vorhandene neutrale Dissoziation übergehen muss, wenn wir die Binnenkräfte kontinuierlich verringern. Denn je weniger die Zerfallteile den sich nur bei grosser Annäherung bemerkbar machenden Affinitätskräften unterliegen, um so weniger können sich die polarisierenden Wirkungen der Affinitätskräfte bemerkbar machen. Hieraus folgt ein kontinuierlicher Übergang der elektrolytischen in die neutrale Dissoziation, wenn wir z. B. eine flüssige Phase bis über den kritischen Zustand hinaus erwärmen, denn mit abnehmenden Binnenkräften müssen die Beeinflussungen, denen die Zerfallteile unterliegen, geringer werden.

Es ist nun unsere Aufgabe, die vorstehend auf mehr qualitativ anschaulichem Wege gewonnenen Ergebnisse weiter zu verfolgen und zu prüfen, ob wir auf Grund der entwickelten Vorstellungen über das Zustandekommen der elektrolytischen Dissoziation und über den Ladungszustand der Lösungsionen zu erklären vermögen,

a) wie die elektrolytische Leitfähigkeit zustande kommt,

b) ob wir zu Ansätzen gelangen können, welche es gestatten, die Lösungskräfte und die durch sie gegebenen Dissoziationen in flüssigen Phasen, wenn auch noch nicht zu berechnen, so doch grössenordnungsmässig abzuschätzen.

Das Zustandekommen der elektrolytischen Leitfähigkeit.

Wenn wir uns in Fortsetzung der entwickelten Gedankengänge vorstellen würden, dass die Betätigung der chemischen Affinitäten im Falle der Zerfallteile polarer Verbindungen von einem vollständigen

Übergang der Bindungselektronen begleitet wären, so würden wir damit zu freien geladenen Zerfallteilen gelangen. Dies würde zu einer gegenüber der Annahme solvatisierter Gasionen völlig verschiedenen Auffassung vom Wesen des Lösungsionenzustands führen, welche aber ebenso wie diese zu einer sehr einfachen Erklärung des Auftretens der elektrolytischen Leitfähigkeit führen würde. Wir würden dann einfach sagen, dass die elektrolytische Leitfähigkeit auftritt, sobald die besprochenen Wechselwirkungen mit der Intensität erfolgen, dass die Bindungselektronen übergehen.

Wenn wir aber kritisch nachprüfen, ob eine solche Annahme auf Grund unserer sonstigen Kenntnisse berechtigt ist, so müssen wir dies verneinen. Es muss auch darauf hingewiesen werden, dass eine solche ad hoc gemachte Annahme zwar eine einfache Erklärung der elektrolytischen Leitfähigkeit gibt, dass sie aber an dem eigentlichen Problem vorübergehen und keine Erklärung liefern würde für den doch auf jeden Fall notwendigen kontinuierlichen Übergang zwischen elektrolytischer und neutraler Dissoziation. Andererseits aber sei auch erwähnt, dass die heutigen Auffassungen keineswegs zu einer völlig befriedigenden Erklärung der elektrolytischen Leitfähigkeit geführt haben, was besonders darin zum Ausdruck kommt, dass die Zusammenhänge zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten und den Grössen der Ionen, welche man nach der bisherigen Theorie erwarten müsste, keineswegs erfüllt sind[1]).

Die Frage nach einer bestimmten Grösse der Lösungsionen, die bei ihrer Auffassung als solvatisierte Gasionen völlig berechtigt war, verliert nach meiner Auffassung des Lösungsionenzustands ihre Eindeutigkeit. Da der Ladungszustand durch die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel hervorgerufen wird und nur unter dem Einfluss dieser Wechselwirkungen besteht, müssen die Abmessungen, die man als Grösse der Lösungsionen bezeichnen könnte, je nach der Grösse der Wechselwirkungen verschieden sein, wobei als äusserste Grenzen die Durchmesser der freien Atome und die sich aus den Dipolgrössen der betreffenden Verbindungen ergebenden Abmessungen in Frage kämen. Auch für die Wanderungsgeschwindigkeiten wird man nach meiner Auffassung andere Anschauungen auszubilden haben, als wenn diese dadurch bedingt wären, dass Ionen bestimmter Grösse nach dem STOKESschen Gesetz einen Reibungswiderstand zu überwinden hätten.

[1]) Siehe z. B. R. LORENZ, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. Leopold Voss, Leipzig 1922.

Es scheint mir überhaupt ein Vorteil der von mir vertretenen Auffassung zu sein, dass sie Probleme in den Vordergrund rückt, an denen man bisher vorbeigegangen ist. Das wesentlichste Problem ist offenbar die Frage nach dem Betrag der Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und den vorhandenen Zerfallteilen, der vorhanden sein muss, damit diese so weit polarisiert sind, dass sie eine elektrolytische Leitfähigkeit zu übernehmen vermögen, mit anderen Worten: das Problem des kontinuierlichen Übergangs zwischen gewöhnlicher und elektrolytischer Dissoziation.

Chemisches Potential, Verteilungszahl und Lösungskraft.

Wenn wir nunmehr dazu übergehen, Ansätze zu suchen, welche die Lösungskräfte und die durch sie bedingten Dissoziationen in der flüssigen Phase zu berechnen gestatten, müssen wir hierzu eine Reihe von Festsetzungen treffen.

Das isotherme molare chemische Potential eines idealen Gases ist durch die Gleichung gegeben:

$$\mu = R \cdot T \cdot \ln k + R \cdot T \cdot \ln c. \tag{1}$$

Hierin bedeutet k eine für den betreffenden Stoff charakteristische Konstante, welche wir im folgenden als seine Potentialkonstante bezeichnen wollen, und c seine Konzentration. Handelt es sich um ein ideales Gasgemisch, so gelten für jeden einzelnen Stoff analoge Gleichungen, d. h. die chemischen Potentiale der einzelnen Stoffe beeinflussen einander nicht. Wir wissen nun, dass sich die chemischen Potentiale gelöster Stoffe, sofern es sich um ideale verdünnte Lösungen handelt, durch einen ganz analogen Ausdruck darstellen lassen:

$$\mu' = R \cdot T \cdot \ln k' + R \cdot T \cdot \ln c', \tag{2}$$

wobei die angehängten Indices andeuten sollen, dass es sich hier um gelöste Stoffe in einer flüssigen Phase handelt. Die Potentialkonstante k' hat in dieser Gleichung einen anderen Wert wie in der zugehörigen Gasphase. Wenn zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase bezüglich des gelösten Stoffes Gleichgewicht herrscht, so sind seine chemischen Potentiale in beiden Phasen einander gleich, $\mu = \mu'$, und es folgt daraus die Gleichung

$$k \cdot c = k' \cdot c' \tag{3}$$

oder hieraus die Gleichung

$$\frac{c'}{c} = \frac{k}{k'} = L. \tag{4}$$

Hierin bedeutet L den Henry-Koeffizienten oder die Verteilungszahl. Die Verteilungszahl ist also gleich dem Verhältnis der Potentialkonstanten k und k', welche für den jeweils verteilten Stoff in Gas- und Flüssigkeitsphase charakteristisch sind. Diese Verteilungszahlen sind zugleich ein Mass der zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff auftretenden Wechselwirkungen, d. h. ein Mass der Lösungskräfte, welche von dem Lösungsmittel auf den gelösten Stoff ausgeübt werden.

Definition der „Wirkung".

Das chemische Potential der Stoffe ist ein Mass ihrer chemischen Wirkungen und somit auch der von ihnen ausgeübten chemischen Affinitäten. Ein Beispiel möge dies erläutern. Wenn uns eine Reaktion gegeben ist:

$$B + S = (BS), \tag{5}$$

so ist nach dem Massenwirkungsgesetz Gleichgewicht vorhanden, sobald

$$\mu(B) + \mu(S) = \mu(BS). \tag{6}$$

Hierin bedeuten $\mu(B)$, $\mu(S)$ und $\mu(BS)$ die chemischen Potentiale der einzelnen Reaktionsteilnehmer. Es mag noch bemerkt werden, dass die Gleichung (6) das Massenwirkungsgesetz in einer thermodynamisch einwandfreien und somit stets gültigen Formulierung darstellt, denn das Gesetz der chemischen Massenwirkung ist ein thermodynamisches und muss als solches natürlich stets gültig sein, sofern es nur richtig angesetzt ist.

Für den Fall, dass für alle Reaktionsteilnehmer die Gasgesetze gelten und wir demgemäss setzen können

$$\mu(B) = RT \cdot \ln k_{(B)} + RT \cdot \ln c_{(B)}, \tag{7a}$$

$$\mu(S) = RT \cdot \ln k_{(S)} + RT \cdot \ln c_{(S)}, \tag{7b}$$

$$\mu(BS) = RT \cdot \ln k_{(BS)} + RT \cdot \ln c_{(BS)}, \tag{7c}$$

folgt aus Gleichung (6) die folgende bekannte Form des Massenwirkungsgesetzes, welche wir das Verdünnungsgesetz nennen wollen:

$$\frac{c_{(B)} \cdot c_{(S)}}{c_{(BS)}} = \frac{k_{(BS)}}{k_{(B)} \cdot k_{(S)}} = K. \tag{8}$$

Hierin bedeutet K die Dissoziationskonstante, welche somit, wie die Gleichung zeigt, eine Zusammenziehung der drei Potential-

konstanten $k_{(B)}$, $k_{(S)}$ und $k_{(BS)}$ darstellt. Das in Gleichung (8) formulierte Verdünnungsgesetz stellt also eine besondere Form des Massenwirkungsgesetzes dar, die nur dann Gültigkeit haben kann, wenn für alle Reaktionsteilnehmer die Gasgesetze gelten. Abweichungen vom Verdünnungsgesetz besagen also nichts gegen die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, sondern zeigen nur, dass für einige oder für alle Reaktionsteilnehmer die Gasgesetze nicht gelten, und dass es nicht statthaft ist, ihre chemischen Potentiale durch die einfachen Beziehungen der Gleichungen (7) auszudrücken.

Wenn wir einen Stoff in einem Lösungsmittel auflösen, so wird sein chemisches Potential und damit seine chemische Wirkung verändert, d. h. die Potentialkonstante des gelösten Stoffes erhält einen anderen Wert als in der Gasphase. Nach Gleichung (4) ist das Verhältnis der Potentialkonstanten gleich der Verteilungszahl, ist also um so grösser, je mehr durch die von dem Lösungsmittel auf den gelösten Stoff ausgeübten Lösungskräfte die Potentialkonstante des gelösten Stoffes erniedrigt ist. Die Verteilungszahl ist also ein Mass dafür, wie stark die chemische Wirkung eines Stoffes beim Auflösen in einem Lösungsmittel im Vergleich zu seiner chemischen Wirkung in der Gasphase verändert wird. Um ein Mass für die chemische Wirkung eines gelösten Stoffes zu erhalten, wollen wir das auf die Vergleichseinheit der Konzentration bezogene chemische Potential eines Stoffes in der Gasphase kurz als seine „Wirkung“ oder auch als seine Normalwirkung bezeichnen. Dies ist aus dem Grunde berechtigt, weil in der Gasphase die chemischen Potentiale der einzelnen Stoffe voneinander unabhängig sind.

Wenn ein Stoff in einem Lösungsmittel gelöst wird, so wird seine „Wirkung“ im Verhältnis der Verteilungszahl verringert. Bei koexistierenden Phasen haben die einzelnen Komponenten in jeder Phase das gleiche chemische Potential, während ihre „Wirkungen“ nach obiger Festsetzung in den einzelnen Phasen im Verhältnis der Verteilungszahlen verschieden sind. Je grösser die Verteilungszahl ist, um so mehr wird die „Wirkung“ herabgesetzt und um so geringere Affinitäten äussert der gelöste Stoff in der Lösung. Im Falle der ungeheuer grossen elektrolytischen Verteilungszahlen, die für einige Elemente mehr als 80 Zehnerpotenzen betragen, folgt also, dass die chemischen Affinitäten ihrer Lösungsionen um ebensoviele Zehnerpotenzen kleiner sind als die ihrer Gasatome in der Gasphase (siehe die Tabelle 1a auf S. 359).

Die Angriffspunkte der Lösungskräfte und die bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen zu gewinnende maximale Arbeit.

Es gilt nun, eine Antwort auf die Frage zu finden, wo die Lösungskräfte angreifen und wodurch die „Wirkung“ der gelösten Stoffe erniedrigt wird. Für die Frage der Zerfallteile einer Verbindung haben wir vorhin die Vorstellung entwickelt, dass es die chemischen Affinitäten sind, welche zwischen ihnen und den Molekülen des Lösungsmittels bestehen, welche die „Wirkung“ der Zerfallteile in der flüssigen Phase erniedrigen und die Lösungskräfte bedingen. Bei den undissoziierten Verbindungen ist die Frage nach den Angriffspunkten der Lösungskräfte schwieriger zu beantworten, weil noch zu wenig Material vorliegt. Es sprechen aber eine Reihe von Anhaltspunkten dafür, dass die gleichen Kräfte, welche auf die Zerfallteile wirken, auch als Lösungskräfte für die undissoziierten Verbindungen in Frage kommen, allerdings in sehr stark abgeschwächtem Masse.

Die Arbeit, welche wir gewinnen können, wenn wir 1 Mol eines Stoffes von der Konzentration 1 aus der Gasphase in gleicher Konzentration in eine flüssige Phase hineinbringen, ist durch die Gleichung gegeben:

$$A_{\max} = RT \cdot \ln L,$$

wobei L die Verteilungszahl bedeutet.

Es ist wesentlich, darauf hinzuweisen, dass diese maximale Arbeit unabhängig davon ist, ob es sich bei dem zu verteilenden Stoff um eine undissoziierte Verbindung oder um ihre Zerfallteile handelt, und ganz besonders sei hervorgehoben, dass diese Arbeit völlig unabhängig davon ist, ob die in die Lösung übergehenden Zerfallteile infolge des besonderen Charakters der Lösungskräfte einen Ladungszustand annehmen, d. h. in Lösungsionen übergehen oder nicht.

Die Verhältnisse liegen offenbar ähnlich wie bei dem zu Anfang dieser Arbeit erörterten Fall der Bildung einer chemischen Verbindung aus ihren Komponenten. Wir konnten zeigen, dass die bei dem Bildungsvorgang zu gewinnende Arbeit völlig unabhängig davon ist, ob die entstehende Verbindung polar oder unpolar ist, d. h. unabhängig davon, ob die reagierenden Atome bei Eintritt in den Bindungszustand einen Ladungszustand annehmen oder nicht. Wir brauchen also bei thermodynamischen Ansätzen über das Verteilungsgleichgewicht keine Rücksicht darauf zu nehmen, ob die Zerfallteile in der flüssigen Phase einen Ladungszustand annehmen oder nicht. Oder mit anderen Worten: Die bei der Verteilung einer Verbindung zwi-

schen zwei Phasen zu gewinnende maximale Arbeit hängt ausschliesslich von der Grösse der Verteilungszahlen, nicht aber davon ab, ob in der flüssigen Phase eine elektrolytische Dissoziation eintritt oder nicht. Dies gilt allerdings nur unter Beachtung einer sich rein thermodynamisch jedoch nicht bemerkbar machenden Einschränkung, auf die wir noch zu sprechen kommen werden, nämlich der, dass beim Vorhandensein einer elektrolytischen Dissoziation in einer Phase die Verteilungszahlen der Komponenten niemals allein, sondern stets nur gekoppelt auftreten.

Verteilungsgleichgewicht einer Verbindung zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase.

(BS) sei eine zwischen einer Gas- und einer Flüssigkeitsphase verteilte Verbindung und in beiden Phasen im Gleichgewicht mit ihren Zerfallteilen B und S. Wenn in beiden Phasen eine neutrale Dissoziation herrscht, ist das Verteilungsgleichgewicht gegeben durch die Gleichungen:

$$\mu(BS) = \mu'(BS), \tag{1}$$

$$\mu(B) = \mu'(B), \tag{2}$$

$$\mu(S) = \mu'(S). \tag{3}$$

Sobald aber in der Flüssigkeitsphase eine elektrolytische Dissoziation herrscht, was wir durch Hinzufügung des Ladungszeichens kenntlich machen wollen, tritt an Stelle der Gleichungen (2) und (3) die Gleichung:

$$\mu(B) + \mu(S) = \mu'(\overset{+}{B}) + \mu'(\overset{-}{S}). \tag{4}$$

Bei neutraler Dissoziation in beiden Phasen ist das Verteilungsgleichgewicht erreicht, wenn alle einzelnen Reaktionsteilnehmer in Gas- und Flüssigkeitsphase gleiche chemische Potentiale haben. Sobald aber in der Flüssigkeitsphase eine elektrolytische Dissoziation herrscht, genügt für das Verteilungsgleichgewicht die Gleichheit der chemischen Potentiale der undissoziierten Verbindung (BS) gemäss Gleichung (1) und die Gleichheit der Summen der chemischen Potentiale ihrer Zerfallteile B und S bzw. $\overset{+}{B}$ und $\overset{-}{S}$ gemäss Gleichung (4).

Die Ursache hierfür liegt darin, dass die Konzentrationen beider Zerfallteile, sobald sie infolge der spezifischen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel einen Ladungscharakter annehmen, einander gleich sein müssen:

$$c(\overset{+}{B}) = c(\overset{-}{S}), \tag{5}$$

und dass sich darum, wie ich an anderer Stelle näher dargelegt habe[1]), eine Gleichheit der chemischen Potentiale für die einzelnen Komponenten nicht herstellen kann, sofern sie nicht zufällig besteht oder sofern wir nicht in der Gasphase die Konzentrationen von (B) und (S) so lange ändern, bis auch die mit Gleichung (4) durchaus verträglichen Gleichungen (2) und (3) erfüllt sind.

Sofern die Gasgesetze gelten, wird das Gleichgewicht der Verbindung (BS) mit ihren Zerfallteilen B und S in Gas- und Flüssigkeitsphase durch die Gleichungen dargestellt:

$$c(B) \cdot c(S) = k \cdot c(BS), \tag{6}$$

$$c'(B) \cdot c'(S) = k' \cdot c'(BS). \tag{7}$$

Dem Verteilungsgleichgewicht zwischen beiden Phasen entspricht die Gleichung:

$$\frac{c'(B)}{c(B)} \cdot \frac{c'(S)}{c(S)} = \frac{k'}{k} \cdot \frac{c'(BS)}{c(BS)}. \tag{8}$$

Wenn wir für die Verteilungszahlen folgende Bezeichnungen einführen

$$\frac{c'(B)}{c(B)} = L_{(B)}; \qquad \frac{c'(S)}{c(S)} = L_{(S)}; \qquad \frac{c'(BS)}{c(BS)} = L_{(BS)}, \tag{9}$$

so erhalten wir die Gleichung

$$L_{(B)} \cdot L_{(S)} = \frac{k'}{k} \cdot L_{(BS)}. \tag{10}$$

Es ist nun von grösster Bedeutung und sei nochmals betont, dass die Form dieser Gleichung für das Verteilungsgleichgewicht völlig dieselbe bleibt, ob in der flüssigen Phase eine gewöhnliche Dissoziation oder eine elektrolytische Dissoziation herrscht, d. h. ob die Zerfallteile durch die besondere spezifische Art der wirkenden Lösungskräfte in einen Ladungszustand übergehen oder nicht. Thermodynamisch tritt der Übergang in die elektrolytische Dissoziation, wie wir schon ausführten, nur dadurch in die Erscheinung, dass die Verteilungszahlen der Zerfallteile niemals einzeln, sondern nur gekoppelt auftreten. Dies ist aber rechnerisch ohne Bedeutung, da wir es bei dem Verteilungsgleichgewicht einer in zwei Komponenten zerfallenden Verbindung stets mit den Verteilungszahlen der beiden Komponenten zu tun haben.

[1]) K. Fredenhagen, Ann. Physik (4) **17**, 289. 1905.

Nach der experimentell praktischen Seite aber hat es natürlich die allergrösste Bedeutung, ob die Zerfallteile durch die spezifische Art der Lösungskräfte einen Ladungszustand annehmen oder nicht. Ebenso wie mit dem Übergang in den Ladungszustand das Auftreten der elektrolytischen Leitfähigkeit verbunden ist, ist mit ihm auch die Tatsache verknüpft, dass wir alsdann chemische Energie in elektrische umsetzen, d. h. dass wir alsdann die Verteilungszahlen auf elektrischem Wege durch die Bestimmung von EMK messen können. In der Erforschung der näheren Bedingungen, unter denen die spezifischen Lösungskräfte die Ausbildung eines Ladungszustands der Zerfallteile herbeiführen und damit eine Umsetzung chemischer Energie in elektrische, oder, mit anderen Worten, das Zustandekommen der elektrolytischen Leitfähigkeiten und das Auftreten elektrolytischer Potentialdifferenzen ermöglichen, liegt offenbar das für die Elektrochemie wesentlichste Problem, auf das ich schon 1905 ausführlich hingewiesen habe[1]). Die Lösung dieses Problems aber kann nicht auf thermodynamischem, sondern nur auf atomtheoretischem Wege erfolgen. Das entscheidende Material hierbei müssen experimentelle Untersuchungen in dem Übergangsgebiet liefern, in dem die Zerfallteile noch nicht genügend polarisiert und noch nicht in den Ladungszustand versetzt sind, der notwendig ist, damit alle Zerfallteile an der Stromleitung teilnehmen, oder, anders ausgedrückt, in dem gewöhnliche und elektrolytische Dissoziation noch nebeneinander bestehen.

Thermodynamisch aber kommen alle diese Überlegungen nicht in Betracht. Hier haben wir daran festzuhalten, dass das Verteilungsgesetz, abgesehen von der Zusatzbedingung, dass die Verteilungszahlen nur gekoppelt auftreten, auch für den Fall gilt, dass in der flüssigen Phase eine elektrolytische Dissoziation vorliegt. Damit das Vorhandensein einer elektrolytischen Dissoziation in der flüssigen Phase jedoch auch in der äusseren Form der Gleichung erkannt werden kann, wollen wir in diesem Falle die Verteilungszahlen der Zerfallteile als elektrolytische Verteilungszahlen mit einem P bezeichnen. Für den Fall einer elektrolytischen Dissoziation in der flüssigen Phase schreiben wir also die Bedingungsgleichung für das Verteilungsgleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase in der folgenden Form:

$$P_B \cdot P_S = \frac{k'}{k} \cdot L_{(BS)}. \tag{10a}$$

[1]) K. Fredenhagen, Ann. Physik (4) **17**, 285. 1905.

Lösungs- und Ionisierungsvermögen und die Beziehungen zwischen den Dissoziationen in Gas- und Flüssigkeitsphase.

In der Literatur ist zwar viel von dem Lösungs- und Ionisierungsvermögen der Lösungsmittel die Rede, aber man sucht umsonst nach einer exakten Definition dieser Begriffe und nach Formulierungen, welche über diese Eigenschaft der Lösungsmittel quantitative Aussagen zu machen gestatten. Schreiben wir die soeben aufgestellte Gleichung (10a) in der Form:

$$k' = k \cdot \frac{P_B \cdot P_S}{L_{(BS)}}, \qquad (10\,b)$$

so zeigt sie, wie die Dissoziation in der Flüssigkeitsphase von der Dissoziation in der Gasphase und von den Verteilungszahlen abhängt. Wenn man die dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels definieren will, so kann man es offenbar nur, wenn man angibt, wie durch dieses Lösungsmittel die in einer Vergleichsphase vorhandene Dissoziation verändert wird. Als Vergleichsphase aber kommt nur die Gasphase in Frage, denn nur in dieser Phase sind, wie wir gezeigt haben, die Potentialkonstanten der einzelnen Komponenten voneinander unabhängig. Die Gleichung (10b) zeigt also, wie durch den Hinzutritt des Lösungsmittels infolge der von ihm auf die gelöste Verbindung und ihre Zerfallteile ausgeübten Lösungskräfte die in der Gasphase vorhandene Dissoziation verändert wird. Die Gleichung zeigt zugleich, dass Lösungs- und Ionisierungsvermögen nicht voneinander unabhängig sind, sondern in einem festen Zusammenhang stehen. Es ist also nicht möglich, wie es neuerdings etwa, wie schon erwähnt, P. Walden und auch R. Schingnitz zu tun scheinen, die Abhängigkeit des Lösungsvermögens von der DK aufgeben, aber ihr Dissoziierungsvermögen nach wie vor auf dielektrische Wirkungen zurückführen zu wollen. Nach Gleichung (10b) müssen vielmehr Lösungs- und Ionisierungsvermögen entweder beide von der DK abhängen oder beide von ihr unabhängig sein. Es ist darum auch unrichtig, wenn R. Schingnitz in einem kürzlich erschienenen Sammelreferat über die Dissoziation der starken Elektrolyte in nichtwässerigen Lösungen[1]) das Folgende schreibt: „Die Fredenhagenschen Feststellungen werden überdies dadurch kompliziert, dass er Lösungs- und Dissoziierungsvermögen in engen Zusammenhang bringt."

Durch die Aufdeckung dieses Zusammenhangs werden die Verhältnisse nicht kompliziert, sondern vereinfacht. Bei den von mir

[1]) R. Schingnitz, Z. Elektrochem. **36**, 868. 1930.

aufgestellten Gleichungen handelt es sich um thermodynamisch völlig einwandfreie und von jeder speziellen Theorie über die Lösungskräfte und das Zustandekommen des Ladungszustands unabhängige Schlussfolgerungen. Man kann daher aus ihnen den bindenden Schluss ziehen, dass alle Theorien, welche den Zusammenhang zwischen Lösungs- und Ionisierungsvermögen nicht herstellen und den Gleichungen (10) nicht genügen, entweder unvollständig oder falsch sind[1]).

Die Berechnung einiger elektrolytischer Dissoziationen in wässerigen Lösungen aus den Dissoziationen in der Gasphase und den zugehörigen Verteilungszahlen.

Gemäss den Gleichungen (10) müssen sich die elektrolytischen Dissoziationen in der Flüssigkeitsphase berechnen lassen aus den

[1]) Es sei mir gestattet, noch auf folgendes hinzuweisen. Bei Gesprächen mit Fachkollegen habe ich vielfach beobachten können, dass es manchem von ihnen schwer fiel, sich an den Gedanken zu gewöhnen, dass der Verteilungssatz auch anwendbar sei auf den hier behandelten Fall der neutralen Dissoziation in der Gasphase und der elektrolytischen Dissoziation in der Flüssigkeitsphase. Diese Kollegen hatten das Gefühl, dass alsdann ausser den Verteilungszahlen noch irgendeine Grösse hinzukommen müsse, welche einem mit der Aufnahme bzw. Abgabe eines Elektrons verbundenen Energieaufwand Rechnung tragen müsse. Dieser Einwand stützt sich im wesentlichen auf die Annahme, dass die Lösungsionen solvatisierte Gasionen seien, welche an sich eine Ladung trügen. Ich hoffe, dass es mir in dieser Arbeit gelungen ist, die Unhaltbarkeit dieser Annahme darzutun und damit auch den auf sie gestützten Einwand zu entkräften und zu zeigen, dass es allein von der spezifischen Art der Lösungskräfte abhängt, ob die Zerfallteile in der Flüssigkeitsphase einen Ladungscharakter annehmen oder nicht. Es sei jedoch auch erwähnt, dass ein anderer Teil der Kollegen, und wohl der überwiegende derjenigen, welche sich näher mit meinen Arbeiten beschäftigten, die Anwendung des Verteilungssatzes auch für den Fall der elektrolytischen Dissoziation ohne weiteres als selbstverständlich angesehen hat.

Ich möchte weiter noch auf folgendes hinweisen. Man findet in der Literatur für die geringe chemische Aktivität der Lösungsionen im Vergleich zu der der Atome in der Gasphase vielfach die Erklärung, dass die Lösungsionen „elektrisch geladen" seien. Diese Erklärung ist zum mindesten nicht erschöpfend und wohl überhaupt nicht zu halten. Durch die Aufnahme einer Ladung an sich wird der Energieinhalt der Atome im allgemeinen nicht verkleinert, sondern, worauf ich schon in früheren Arbeiten hingewiesen habe (K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 65. 1929), ganz ausserordentlich vergrössert. Die geringe chemische Aktivität der Lösungsionen im Vergleich zu der der Atome hat ihre Ursache vielmehr darin, dass durch spezifische chemische Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel die „Wirkung" der gelösten Stoffe im Verhältnis der Verteilungszahlen herabgesetzt wird, wobei es nur ein begleitender Umstand ist, dass durch diese Wechselwirkungen die gelösten Stoffe einen Ladungszustand annehmen.

Dissoziationen in der Gasphase und den Verteilungszahlen der Komponenten. Ich möchte hierfür ganz kurz einige Beispiele geben, wobei ich wegen weiterer Einzelheiten auf meine früheren Arbeiten verweisen muss[1]).

In Tabelle 1 und 1a gebe ich zunächst für eine Reihe von Elementen die auf Wasser als Lösungsmittel bezogenen Verteilungszahlen. Diese Verteilungszahlen berechnen sich aus den bekannten Normalpotentialen der Elemente unter Berücksichtigung ihrer Dampfdrucke. Bei den Elementen, welche, wie Wasserstoff und die Halogene, in der Gasphase als Moleküle vorliegen, muss ausserdem, wenn man die atomaren Verteilungszahlen haben will, berücksichtigt werden, wie weit die Moleküle in der Gasphase in ihre Atome zerfallen sind.

Tabelle 1 enthält zunächst für den Wasserstoff und die Halogene in Spalte 1 den stromliefernden Vorgang, in Spalte 2 das diesem Vorgang entsprechende Normalpotential, also das Potential, welches eine Elektrode ergibt, die von Wasserstoff, Fluor oder Chlor als Gase unter Atmosphärendruck umspült bzw. von flüssigem Brom oder festem Jod umgeben ist, wenn gleichzeitig die Ionen in der Lösung in normaler Konzentration vorliegen. Spalte 3 enthält den Dampfdruck in Atmosphären, den die Elemente unter diesen Bedingungen besitzen. In Spalte 4 ist das Verteilungspotential in Volt angegeben, welches die betreffenden Moleküle gegen eine Lösung mit normaler Konzentration ihrer Ionen ergeben würden, wenn sie selbst in der Gasphase auch die Konzentration 1 hätten.

Beim Fluor ist das Normalpotential noch nicht genau bekannt, so dass die Umrechnung von Atmosphärendruck auf die Konzen-

Tabelle 1.

1	2	3	4	5
Vorgang	Normalpotential in Volt	log Dampfdruck in Atm.	Verteilungspotential in Volt	$\log P = \log \frac{c\,(\text{Lösungsion})^2}{c\,(\text{Gasmolekül})}$
$H_2 \rightarrow 2\overset{+}{H}$	0·0	0·0	— 0·039	1·35
$F_2 \rightarrow 2\overset{-}{F}$	2·7	0·0	2·7	93·1
$Cl_2 \rightarrow 2\overset{-}{Cl}$	1·36	0·0	1·40	48·3
$Br_2 \rightarrow 2\overset{-}{Br}$	1·08	— 0·64	1·14	39·3
$J_2 \rightarrow 2\overset{-}{J}$	0·54	— 3·58	0·68	23·6

[1]) K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. **128**, 256. 1927. **134**, 38, 48. 1928. (A) **141**, 207. 1929.

tration 1 nicht weiter berücksichtigt wurde. Spalte 5 enthält den Logarithmus der Verteilungszahl. Diese Zahl gibt an, um wieviel das Quadrat der Konzentration der Lösungsionen grösser sein muss als die Konzentration der zugehörigen Gasmoleküle, damit zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase das Potential Null herrscht.

Da es für unsere Zwecke durchsichtiger ist, die Dissoziation in der Gasphase nicht auf den Zerfall in die Moleküle, sondern auf den Zerfall in die Atome zu beziehen, sind in Tabelle 1a die betreffenden Daten für die atomaren Vorgänge berechnet, also für den Fall, dass die Gasatome in die zugehörigen Gasionen übergehen. Spalte 1 enthält ebenfalls den betreffenden Vorgang, Spalte 2 das der Rechnung zugrunde liegende Normalpotential, Spalte 3 den Dampfdruck der Elemente bzw., bei Wasserstoff und den Halogenen, den aus den Dissoziationswärmen der Moleküle berechneten Partialdruck der Atome, bei dem diese mit den Molekülen im Gleichgewicht stehen, wenn die Moleküle den Druck von 1 Atm. besitzen. Das bedeutet z. B., dass eine Elektrode, welche von Wasserstoff von Atmosphärendruck umspült wird, im Gleichgewicht ist mit Wasserstoffatomen mit einem Partialdruck von $10^{-38 \cdot 18}$ Atm. Aus dem Normalpotential und dem

Tabelle 1a.

1	2	3	4	5
Vorgang	Normal-potential in Volt	log Dampfdruck bzw. Atompartialdruck in Atm.	Verteilungs-potential in Volt	$\log P = \log \frac{c\,(\text{Lösungsion})}{c\,(\text{Gasatom})}$
$H \rightarrow \overset{+}{H}$	0·0	— 38·13	— 2·29	39·48
$F \rightarrow \overset{-}{F}$	2·7	— 24·75	4·21	72·6
$Cl \rightarrow \overset{-}{Cl}$	1·36	— 20·55	2·63	45·35
$Br \rightarrow \overset{-}{Br}$	1·08	— 15·70	2·07	35·68
$J \rightarrow \overset{-}{J}$	0·54	— 12·06	1·32	22·76
$Hg \rightarrow \overset{++}{Hg}$	0·86	— 5·76	0·65	— 22·4
$Ag \rightarrow \overset{+}{Ag}$	0·80	— 45·4	— 1·91	32·9
$Pb \rightarrow \overset{++}{Pb}$	— 0·12	— 30·0	— 1·03	35·5
$Tl \rightarrow \overset{+}{Tl}$	— 0·33	— 24·5	— 1·83	31·6
$Cd \rightarrow \overset{++}{Cd}$	— 0·40	— 14·4	— 0·86	29·7
$Zn \rightarrow \overset{++}{Zn}$	— 0·76	— 17·9	— 1·32	45·5
$Na \rightarrow \overset{+}{Na}$	— 2·71	— 13·4	— 3·57	61·5

diesem Normalpotential entsprechenden Partialdruck der zugehörigen Atome berechnet sich das in Spalte 4 angegebene Verteilungspotential in Volt, und zwar nach der Gleichung:

$$\text{Verteilungspotential in Volt} = \text{Normalpotential in Volt} + 0\cdot058 \cdot \log \text{Dampfdruck in Mol/Liter},$$

wobei log Dampfdruck in Mol/Liter = log Dampfdruck in Atmosphären $-1\cdot35$ ($1\cdot35 = \log 22\cdot4$) zu setzen ist. Diesem Verteilungspotential entspricht das Potential einer Elektrode, welche Wasserstoffatome von der Konzentration 1 enthält, gegen eine Lösung mit normaler Wasserstoffionenkonzentration. Spalte 5 enthält endlich die zugehörigen Verteilungszahlen. Diese Verteilungszahlen geben an, um wieviel die Konzentration der Lösungsionen grösser sein muss als die Konzentration der zugehörigen Gasatome, damit zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase das Potential Null herrscht.

Im Falle des Wasserstoffs muss also die Konzentration der Wasserstoffionen $10^{39\cdot48}$ mal grösser sein als die Konzentration der Wasserstoffatome in der Gasphase, damit zwischen beiden Phasen das Potential Null herrscht.

Es sei noch erwähnt, dass in alle diese Verteilungszahlen die Wahl des Bezugsnullpunktes eingeht. Als solcher wurde, wie üblich, das Potential der Normalwasserstoffelektrode gewählt. Für alle Anwendungen fällt der gewählte Bezugsnullpunkt heraus, da wir es stets mit dem Produkt zweier Verteilungszahlen zu tun haben. Wegen weiterer Einzelheiten über die Bedeutung der Verteilungszahlen Gasatom—Lösungsion verweise ich auf meine früheren Arbeiten, wobei ich darauf hinweisen möchte, dass bei der Berechnung der in einer früheren Arbeit[1]) angegebenen Tabellen einige Fehler unterlaufen sind, welche durch diese Tabelle richtiggestellt sind. Bei den Berechnungen dieser und der folgenden Tabellen war mir Fräulein Dr. M. Wellmann behilflich, wofür ich ihr auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

In Tabelle 2 sind einige Beispiele für die Berechnung der elektrolytischen Dissoziationen in wässeriger Lösung aus den Dissoziationen in der Gasphase und den soeben berechneten Verteilungszahlen zusammengestellt. Spalte 1 enthält die betreffenden chemischen Vorgänge, Spalte 2 die atomaren Bildungswärmen, Spalte 3 die aus ihnen

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **140**, 465. 1929.

berechneten Dissoziationskonstanten in der Gasphase, Spalte 4 den Logarithmus des Produkts der Verteilungszahlen und Spalte 5 den Logarithmus des Produkts dieser Verteilungszahlen mit der Dissoziationskonstanten in der Gasphase. Um die Dissoziationskonstanten in der Flüssigkeitsphase zu erhalten, ist es noch nötig, dieses Produkt durch die Verteilungszahl der undissoziierten Verbindungen zu dividieren. Leider sind die Verteilungszahlen der undissoziierten Verbindungen noch zu wenig bekannt, um auch diese Spalte mit einer ähnlichen Genauigkeit ausfüllen zu können wie es bei anderen Spalten bisher möglich ist. Für die Salzsäure lässt sich, wie ich schon in früheren Arbeiten angegeben habe, die Verteilungszahl des undissoziierten HCl über wässeriger Lösung zu etwa 10^5 angeben. Für Fluorwasserstoff hat sich aus vorläufigen Versuchen eine Verteilungszahl von etwa der gleichen Grösse ergeben. Wenn wir für alle Halogenwasserstoffe die gleiche Verteilungszahl von 10^5 ansetzen, so ergeben sich die in Spalte 7 angegebenen elektrolytischen Dissoziationskonstanten. Wenn die so berechneten Dissoziationskonstanten auch noch mit merklichen Fehlern behaftet sind, die darin liegen, dass die zur Berechnung benutzten Daten noch nicht mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind, so sieht man doch unzweifelhaft, dass die gemachten Ansätze den Gang der Veränderung der Dissoziationskonstanten eindeutig wiedergeben. Aus den Berechnungen werden auch die Gründe ersichtlich, weshalb Fluorwasserstoff in wässeriger Lösung erheblich weniger dissoziiert ist als die anderen Halogenwasserstoffe. Überdies sieht man, dass die auf diesem Wege errechneten Dissoziationskonstanten sehr nahe die Werte ergeben, die man auf anderem Wege gemessen oder geschätzt[1]) hat. Diese sind in Spalte 8 der Tabelle 2 angegeben.

Ich habe schon in früheren Arbeiten darauf hingewiesen, dass diese Berechnungen zu um so besseren Ergebnissen führen, je genauer die der Berechnung zugrunde liegenden Daten bekannt sind. Für die Verteilungszahl des undissoziierten HCl über Alkohol hat man den Wert von $1{\cdot}37 \cdot 10^4$ berechnet. Die EMK der Chlorknallgaskette gegen normale HCl-Lösung in Äthylalkohol ist zu 1·166 Volt bestimmt worden. Hieraus berechnet sich in der eben angegebenen Weise für die Dissoziationskonstante in alkoholischer Lösung $\log k' = 0{\cdot}26$.

---

[1]) Siehe z. B. die Zusammenstellung von Bjerrum, Ergebn. d. exakt. Naturw. 5, 125.

ein Wert, der mit dem praktisch gemessenen fast völlig übereinstimmt[1]).

Die Tabelle 2 enthält weiter die gleichen Berechnungen für die Halogenide des Silbers und des Natriums. Die Spalte 6 und 7 konnten hierbei noch nicht ausgefüllt werden, da über die Grössenordnung der Verteilung der undissoziierten Verbindungen bisher noch nichts Näheres bekannt ist. Wenn man aber bei diesen Verteilungszahlen annimmt, dass es sich hier um ähnliche Grössenordnungen handelt wie etwa bei den Halogenwasserstoffen, so folgt daraus, dass diese Neutralsalze in wässerigen Lösungen ausserordentlich viel stärker dissoziiert sind als die zugehörigen Säuren. Besonders extrem ist der Fall, wenn man die Dissoziation des Fluorwasserstoffs mit der des Silberfluorids vergleicht. Man sieht ohne weiteres, dass bei der elektrolytischen Dissoziation in der Flüssigkeitsphase die atomaren Bildungswärmen der Verbindungen neben den Verteilungszahlen eine ausschlaggebende Rolle spielen. Es ist zu erwarten, dass eine Weiterverfolgung der hier dargelegten Zusammenhänge noch manche wesentlichen Aufschlüsse über die elektrolytischen Dissoziationen geben wird.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8
Reaktion	Bildungswärme	$\log K_c$	$\log(P_B \cdot P_S)$	$\log(K_c \cdot P_B \cdot P_S)$	$\log L$	$\log k'$ ber.	$\log k'$ auf anderem Wege gefunden oder geschätzt
$H + F = HF$	152·350	— 109·5	112·1	2·6	5·0	— 2·4	— 3·14
$H + Cl = HCl$	104·600	— 74·7	84·8	10·1	5·0	5·1	5·0
$H + Br = HBr$	88·050	— 62·7	75·2	12·5	5·0	7·5	7·0
$H + J = HJ$	72·330	— 51·2	62·2	11·0	5·0	6·0	7·5
$Ag + F = AgF$	97·700	— 69·7	105·7	36·0			
$Ag + Cl = AgCl$	76·000	— 53·9	78·4	24·5			
$Ag + Br = AgBr$	74·300	— 52·6	68·7	16·1			
$Ag + J = AgJ$	62·000	— 43·7	55·7	12·0			
$Na + F = NaF$	127·700	— 91·56	134·2	42·6			
$Na + Cl = NaCl$	96·700	— 68·96	106·9	37·9			
$Na + Br = NaBr$	89·250	— 63·52	97·2	33·7			
$Na + J = NaJ$	70·200	— 49·71	84·2	34·5			

[1]) K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. **128**, 257. 1927. **134**, 33. 1928. (A) **141**, 207. 1929.

Die Annahme der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte und die neueren Anschauungen über die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz.

Aus der Tatsache, dass die starken Elektrolyte in grossen Konzentrationsgebieten eine von der Konzentration unabhängige Farbe zeigen, während sich die Leitfähigkeit und die auf osmotischem Wege bestimmten Molekelzahlen stark ändern, zog N. Bjerrum[1]) den Schluss, dass die starken Elektrolyte vollständig dissoziiert seien, und dass die Änderungen der Leitfähigkeiten und der Molekelzahlen nicht, wie man bisher annahm, auf die Bildung undissoziierter Moleküle, sondern auf die Bildung assoziierter Ionenpaare zurückzuführen seien. Hantzsch[2]) hat aus dem gleichen experimentellen Material den entgegengesetzten Schluss gezogen, dass die Ionisation ohne Bedeutung für die Farbe sei, und dass bei Farbänderungen stets auch eine Konstitutionsänderung einträte.

Der von N. Bjerrum gezogene Schluss erscheint zwingend, wenn man sich auf den Standpunkt stellt, dass die Lösungsionen solvatisierte Gasionen sind. Die Elektronenkonfigurationen in einem solvatisierten Gasion, also in einem Gasion, das im Sinne von Fajans, Born, Bjerrum und Lange lediglich durch elektrostatische Kräfte Moleküle des Lösungsmittels angelagert hat, ist offensichtlich eine völlig andere wie wir sie in den Dipolen undissozierter Verbindungen annehmen müssen. Denn alsdann muss man unbedingt erwarten, dass beim Zusammentritt zweier solvatisierter Gasionen zu einer undissoziierten Verbindung Farbänderungen eintreten. Bei der von mir vertretenen Auffassung vom Wesen des Lösungsionenzustands liegt die Sache wesentlich anders. Nach meiner Auffassung ist der Lösungsionenzustand durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel bedingt, wobei die Lösungsionen in einen Zustand übergehen, der dem ähnlich ist, den sie in ihren polaren Verbindungen besitzen. Aus dieser Auffassung ergibt sich dann zwanglos, dass beim Zusammentritt zweier Lösungsionen zu einer undissoziierten Verbindung nur dann merkliche Energieänderungen und darum auch nur dann merkliche Farbänderungen eintreten können, wenn die Dissoziationskonstante merklich von 1 verschieden ist. Da sich die freien Lösungsionen in

---

[1]) N. Bjerrum, siehe besonders seinen zusammenfassenden Vortrag (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1091. 1929). [2]) A. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3080, 4153. 1906. **41**, 1216, 4328. 1908. **63**, 367. 1908. **72**, 362. 1910. **84**, 321. 1913.

einem ähnlichen Zustand befinden wie in ihren Verbindungen, wird beim Zusammentritt derartiger Ionen zu einer Verbindung bei der Dissoziationskonstanten 1 überhaupt keine Energieänderung eintreten. Die eintretende Energieänderung aber wird um so grösser werden, je mehr die Dissoziationskonstante von 1 verschieden ist. Bei sehr starken Elektrolyten, deren Dissoziationskonstante um viele Zehnerpotenzen grösser als 1 ist, wird man Farbänderungen aus dem Grunde nicht erwarten können oder jedenfalls nicht in diesem Sinne quantitativ deuten können, weil alsdann die Bildung undissoziierter Moleküle erst in so grossen Konzentrationen erfolgt, dass schon merkliche Änderungen der Lösungskräfte vorliegen und man nicht mehr von einem unveränderten Lösungsmittel sprechen kann. Anders liegt es bei Elektrolyten, deren Dissoziationskonstante kleiner als 1 ist. Hier wird man um so stärkere Änderungen im Sinne der vorgetragenen Anschauung erwarten müssen, je kleiner die Dissoziationskonstante ist. Ich habe schon in einer früheren Arbeit darauf hingewiesen, dass derartige Änderungen in der Tat eintreten, und dass die Farbänderungen tatsächlich um so grösser sind, je kleiner die Dissoziationskonstante der Elektrolyte ist.

In gewissem Sinne vermittelt die von mir vertretene Anschauung zwischen denen von BJERRUM und HANTZSCH, denn die elektrolytische Dissoziation ist nach meiner Ansicht nur dann mit einer Farbänderung verbunden, wenn sie mit einer Energieänderung verbunden ist. Jedoch besteht bei meiner Ansicht nicht die Notwendigkeit, dass die eintretenden Energie- und Farbänderungen stets mit Konstitutionsänderungen verbunden sind. Gegenüber der Auffassung von BJERRUM hat die meine den Vorteil, dass die wohl allgemein als unbefriedigend[1]) empfundene Annahme der assoziierten Ionenpaare wegfällt, dass sie sich zwanglos den Anschauungen der klassischen Theorie anschliesst, und dass sie den Gegensatz zwischen starken und schwachen Elektrolyten beseitigt.

Im engsten Zusammenhang mit der BJERRUMschen Auffassung der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte und im wesentlichen auf ihr aufgebaut stehen die neueren Anschauungen über die

---

[1]) W. NERNST, Z. Elektrochem. **33**, 428. 1927; Z. physikal. Ch. **135**, 199 u. 135. 1928. NAUDÉ, Z. physikal. Ch. **135**, 209. 1928. FAJANS, Trans. Farad. Soc. **23**, 357. 1927; Z. Elektrochem. **34**, 502. 1928. KOHNER, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 427. 1929. LANGE, Physikal. Z. **29**, 765. 1928. H. v. HALBAN u. EISENBRAND, Z. physikal. Ch. **132**, 401. 1928. P. WALDEN, Z. physikal. Ch. **148**, 45. 1930.

rd
er
n.
je
ar
r-
e
i-
e
-
n
ci
d
-
.
-
n
e

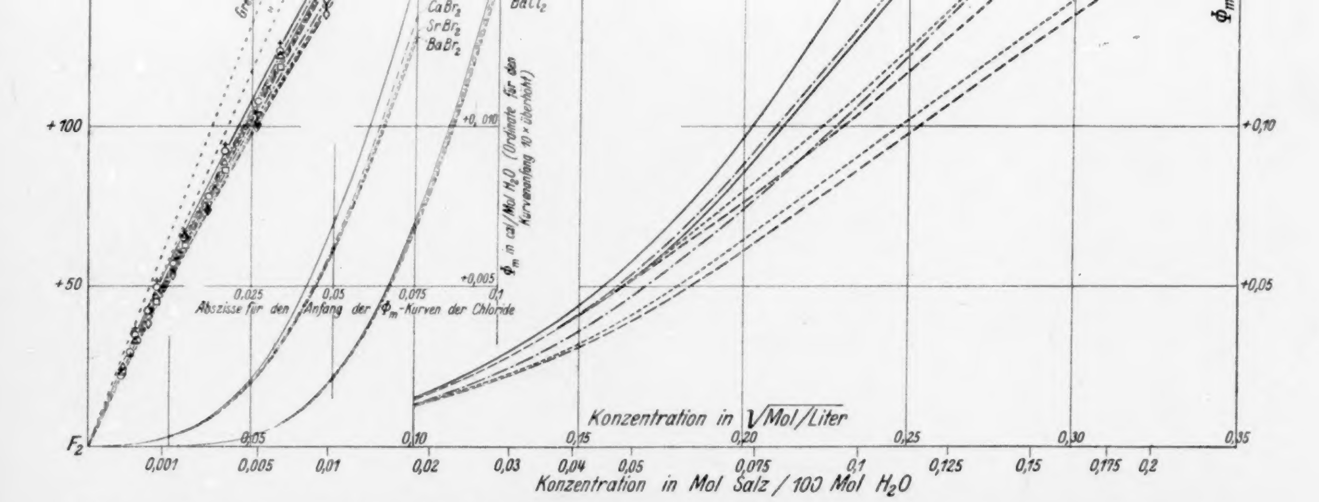
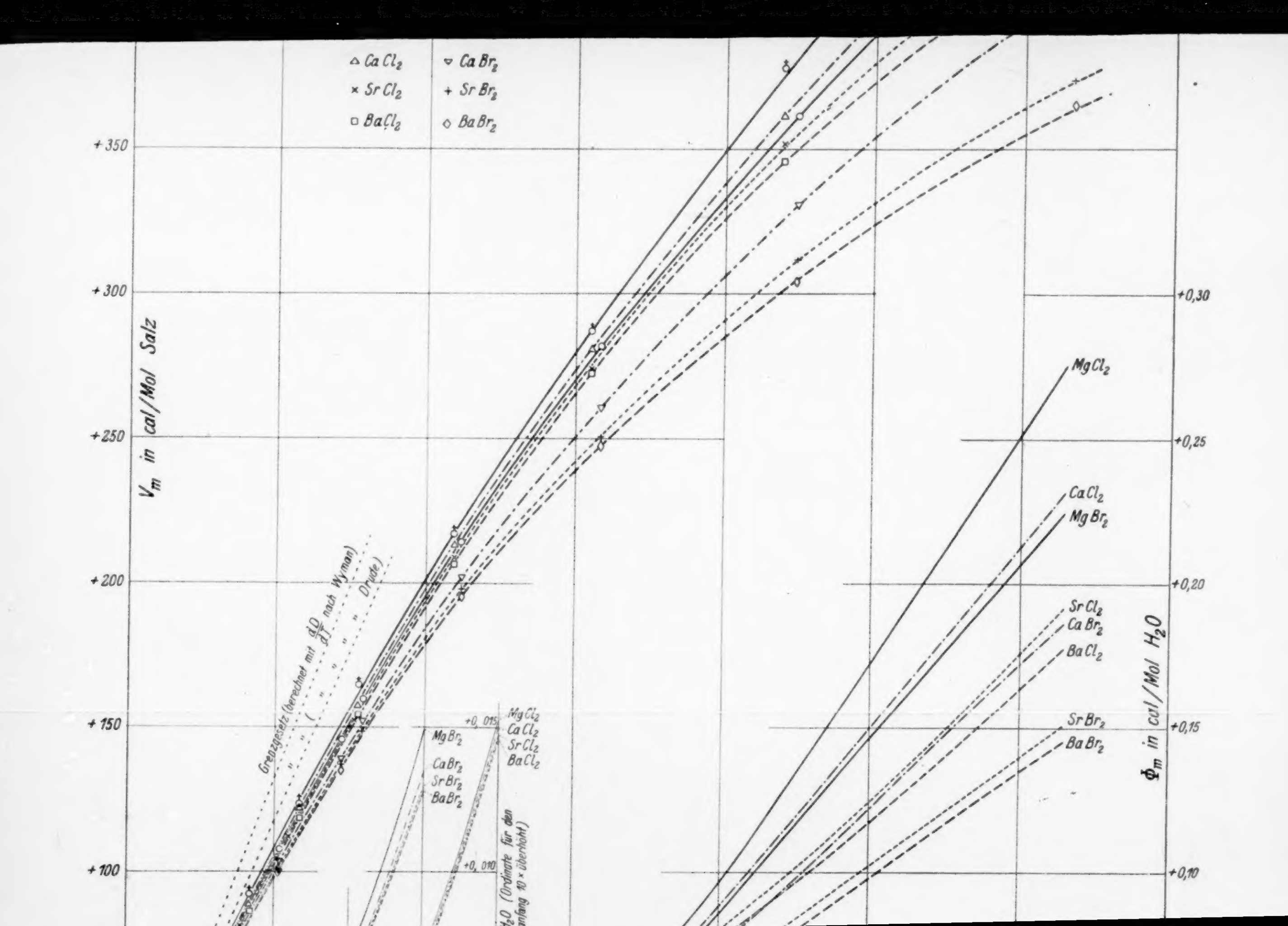


Fig. 2. Integrale und differentiale Verdünnungswärmen für 8 Erdalkalihalogenide bei 25° unterhalb $m = 0{\cdot}1$.





△ $CaCl_2$
× $SrCl_2$
□ $BaCl_2$
▽ $CaBr_2$
+ $SrBr_2$
◇ $BaBr_2$
+350
+300
+250
+200
+150
+100
V_m in cal/Mol Salz
Grenzgesetz (berechnet mit $\frac{dD}{dT}$ nach Wyman)
" " (" " " " Drude)
$MgBr_2$
$CaBr_2$
$SrBr_2$
$BaBr_2$
+0,015
+0,010
$MgCl_2$
$CaCl_2$
$SrCl_2$
$BaCl_2$
H_2O (Ordinate für den Anfang 10 × überhöht)
$MgCl_2$
$CaCl_2$
$MgBr_2$
$SrCl_2$
$CaBr_2$
$BaCl_2$
$SrBr_2$
$BaBr_2$
+0,30
+0,25
+0,20
+0,15
+0,10
Φ_m in cal/Mol H_2O

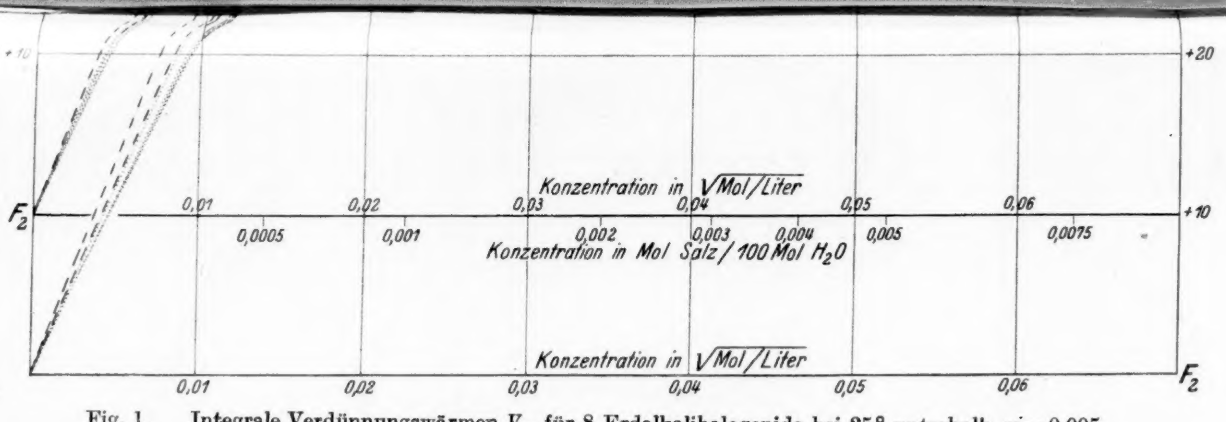
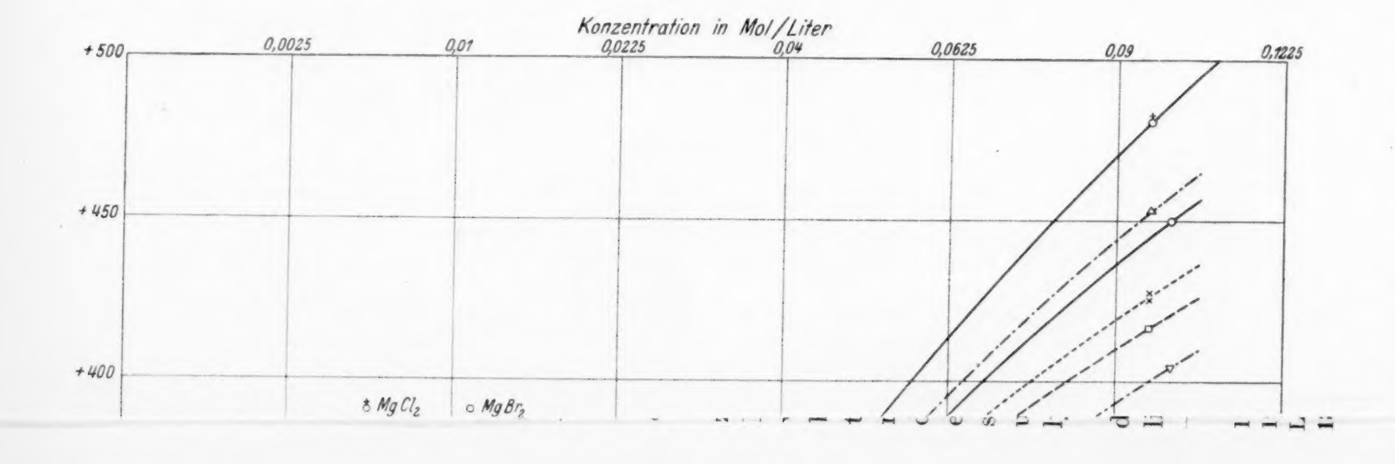


Fig. 1. **Integrale Verdünnungswärmen V_m für 8 Erdalkalihalogenide bei 25° unterhalb $m = 0.005$.**



Abweichungen der starken Elektrolyte vom Verdünnungsgesetz. Auf diese Fragen bin ich schon in einer früheren Arbeit eingegangen[1]) und möchte hier nur das Wesentlichste wiederholen.

1. In der Fundamentalgleichung für das chemische Potential eines gelösten Stoffes

$$\mu = RT \cdot \ln k + RT \cdot \ln c,$$

in der das erste Glied die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel darstellt, setzt diese Theorie voraus, dass die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel konzentrationsunabhängig sind. Es lässt sich ohne weiteres zeigen, dass diese Annahme nicht nur unberechtigt ist, sondern dass die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem in einem solchen Grade konzentrationsabhängig sind, dass die hierdurch bedingten Änderungen der Lösungskräfte solche Beträge annehmen, dass die vorhandenen Abweichungen vom Verdünnungsgesetz durch sie ohne Zuhilfenahme weiterer Annahmen vollständig erklärt werden können.

2. Die Annahme interionischer elektrostatischer Kräfte zwischen den Lösungsionen ist verständlich, solange man sich auf den Standpunkt stellt, dass die Lösungsionen solvatisierte Gasionen sind. Wenn man diese Annahme aber fallen lässt und meiner Anschauung beitritt, dass der Ladungszustand der Lösungsionen erst durch die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel hervorgerufen wird, so kann man die Ansätze über die gegenseitige elektrostatische Beeinflussung der Lösungsionen auch nicht mehr in der Weise durchführen, wie es bisher geschehen ist. Man wird vielmehr berücksichtigen müssen, dass die Ladungen der Lösungsionen nicht an sich vorhanden, sondern erst durch die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem hervorgerufen werden, und dass darum alle Veränderungen des Polarisationszustands der Lösungsionen untrennbar mit Veränderungen der wirkenden Lösungskräfte verbunden sind.

3. Bei Diskussionen über die von mir vertretenen Anschauungen wurde mir mehrfach entgegengehalten, dass die Übereinstimmung der experimentellen Befunde mit den neueren Theorien, speziell in der DEBYE-HÜCKELschen Fassung, entscheidend für die Richtigkeit der dieser Theorie zugrunde liegenden Auffassungen spräche. Das ist aber nicht der Fall. Gerade aus den vielfachen Ansätzen für die Berechnungen der Abweichungen der starken Elektrolyte wissen wir, dass

[1]) K. FREDENHAGEN, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 195. 1929.

gefundene Übereinstimmungen durchaus nicht immer in dem Sinne zu deuten sind, dass die den Rechnungen zugrunde liegenden Annahmen den Tatsachen entsprechen. Übereinstimmungen sprechen vielmehr nur dafür, dass die Ansätze so gewählt sind, dass sie den Verlauf der Abweichungen richtig wiedergeben. Ob die den Ansätzen zugrunde liegenden Annahmen berechtigt sind, kann nur auf anderem Wege entschieden werden.

Nach meiner Auffassung beruhen die Abweichungen von den Verdünnungsgesetzen darauf, dass die Lösungskräfte von der Konzentration abhängen. Eine befriedigende und abschliessende Theorie der Abweichungen von dem Verdünnungsgesetz wird sich darum nach meiner Ansicht erst dann entwickeln lassen, wenn wir es gelernt haben, die Lösungskräfte selbst zu berechnen.

Es scheint mir daher eine der wichtigsten Aufgaben der physikalischen Chemie zu sein, das Studium der Lösungskräfte aufzunehmen, und zwar in Abhängigkeit einerseits von den zwischen Lösungsmittel und Gelöstem wirkenden chemischen Kräften und andererseits von dem Zustand der Lösungsmittel. Was sich bisher hierüber sagen lässt, werde ich in kurzem Abriss in folgendem darlegen.

Die Eigendissoziation reiner Lösungsmittel und geschmolzener Salze.

Nach den eingangs entwickelten Vorstellungen ist die Dissoziation reiner Lösungsmittel, zu denen auch die geschmolzenen Salze zu rechnen sind, bedingt durch das Verhältnis der Atomaffinitäten zu den Binnenkräften oder, mit anderen Worten, durch das Verhältnis ihrer atomaren Bildungswärmen zu ihren molekularen Verdampfungswärmen. In Tabelle 3 sind für eine Reihe von Verbindungen die atomaren Bildungswärmen, die Verdampfungswärmen und die gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten zusammengestellt. Aus dieser Tabelle folgt ohne weiteres, dass die auftretenden Leitfähigkeiten um so grösser sind, je grösser die die Lösungskräfte und damit die Dissoziation bedingenden Binnenkräfte und je geringer die Unterschiede zwischen den Bildungswärmen und den Verdampfungswärmen sind. Die geschmolzenen Salze haben auch im Verhältnis zu ihren Bildungswärmen kleine Verdampfungswärmen. Auf Grund der Untersuchungen von Biltz und Klemm[1]), denen auch die Leitfähigkeitsangaben dieser Tabelle entnommen sind, lässt sich zeigen, dass die hier gezeigten

[1]) W. Biltz und Klemm, Z. anorg. Ch. **152**, 267. 1926.

Tabelle 3.

	Atomare Bildungswärme	Molekulare Verdampfungswärme	Schmelzpunkt °C	Spez. Leitvermögen k am Schmelzpunkt	Der entsprechenden Kaliumsalze	
					Schmelzpunkt	spezifisches Leitvermögen
AgJ	62000	38600	552	2·36		
AgBr	74300	40800	422	2·75		
AgCl	76000	44300	455	3·77		
AgF	97700	—	—	—		
NaJ	72200	39400	661	2·48	684	1·31
NaBr	89250	38600	740	2·93	728	1·61
NaCl	96700	44300	800	3·54	768	2·12
NaF	127700	56600	988	3·05	846	2·04
HJ	72330	4300	— 51	$0·2 \cdot 10^{-6}$		
HBr	88050	4200	— 86	$0·05 \cdot 10^{-6}$		
HCl	104600	3600	— 111·3	$0·2 \cdot 10^{-6}$		
HF	152350	etwa 7000	— 92	$< 1·4 \cdot 10^{-5}$ bei 0°		
HOH	115030	10000	0	$4·4 \cdot 10^{-8}$ bei 18°		

Zusammenhänge ganz allgemeine Gültigkeit zu haben scheinen, so dass es sich verlohnt, diesen Parallelitäten weiter nachzugehen.

Nähere quantitative Beziehungen zwischen den Dissoziationen in der Gas- und Flüssigkeitsphase lassen sich für die geschmolzenen Salze aus dem bisher vorliegenden Material leider noch nicht ableiten, weil wir zwar die Leitfähigkeiten, aber noch nicht die wahren Ionenkonzentrationen ihrer flüssigen Phasen kennen. Eine Ausnahme bildet allein das Wasser, für das wir die Berechnungen im folgenden durchführen wollen.

Für Wasser hat Arthur A. Noyes[1]) bis zu einer Temperatur von 306° C das Dissoziationsprodukt in der flüssigen Phase gemessen. Die von A. A. Noyes gewählten Versuchstemperaturen und die von ihm gemessenen Ionenprodukte sind in Tabelle 4 in Spalte 1 und Spalte 4 zusammengestellt.

Was nun die Dissoziationen in der zugehörigen Gasphase anbetrifft, so hat Bonhoeffer[2]) auf optischem Wege die Dissoziations-

[1]) Arthur A. Noyes, The electrical conductivity of aqueous solutions. Washington 1907. [2]) K. F. Bonhoeffer und H. Reichardt, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 75. 1928.

Tabelle 4.

1	2	3	4	5	6
°C	Dampfdruck des Wassers in mm Hg	Innere Verdampfungswärme cal/g	$\log(c'(\overset{+}{H})\cdot c'(\overset{-}{OH}))$	$\log(c(H)\cdot c(OH))$	$\log(P_H\cdot P_{(OH)})$
0	4·58	564·4	— 14·98	— 89·6	74·6
50	92·5	533·0	— 13·2	— 73·3	60·1
100	760	498·0	— 12·2	— 62·5	50·3
156	4184	449·0	— 11·6	— 52·8	41·2
218	16744	401·0	— 11·3	— 45·0	33·7
306	70090	292·0	— 11·8	— 35·8	24·0
374	165530	0	—	— 31·5	—

energie des Wassers gemessen, die seinem Zerfall in das Wasserstoffatom und die Hydroxylgruppe entsprechen. Aus der von ihm angegebenen Wärmetönung

$$H + OH = H_2O + 115 \text{ kcal}$$

können wir mit Hilfe der Nernstschen Näherungsformel die Konzentrationen berechnen, in der Wasserstoffatome und freie Hydroxylgruppen in der Gasphase vorhanden sind. Spalte 5 der Tabelle enthält das Produkt dieser Konzentrationen in der Gasphase, berechnet für die in Spalte 1 angegebenen Temperaturen und entsprechend den in Spalte 2 angegebenen Sättigungsdrucken des Wassers. Spalte 6 zeigt, um wieviel Zehnerpotenzen das Dissoziationsprodukt in der Flüssigkeitsphase grösser ist als das entsprechende Dissoziationsprodukt in der Gasphase. Man sieht, dass der Unterschied bei tieferen Temperaturen am grössten ist, mit zunehmender Temperatur aber stark abnimmt.

Im Sinne der von mir entwickelten Vorstellungen werden wir diese Verhältnisse darauf zurückführen, dass in Gas- und Flüssigkeitsphasen die gegenseitigen Annäherungen der Moleküle völlig verschieden sind, und dass darum in beiden Phasen sehr verschiedene Beeinflussungen der Zerfallteile stattfinden. Während in der gasförmigen Phase wenigstens bei den den tiefen Temperaturen entsprechenden geringen Sättigungsdrucken die Binnenkräfte so klein sind, dass in ihnen überhaupt keine merklichen Beeinflussungen stattfinden, nehmen die Binnenkräfte in der flüssigen Phase ganz erheblich, und zwar mit abnehmender Temperatur, steigende Werte an. Hieraus folgt, dass die Beeinflussung der Zerfallteile in der flüssigen Phase bei tiefen Temperaturen am grössten ist, und dass demgemäss die „Wirkung" der

Zerfallteile bei tiefen Temperaturen am niedrigsten und damit die relative Dissoziation der Flüssigkeitsphase im Vergleich zu der der Gasphase am grössten ist. Dieser Unterschied, der in der Grösse des Produkts der Verteilungszahlen zum Ausdruck kommt, tritt um so stärker hervor, als in der Gasphase bei den den tiefen Temperaturen entsprechenden niedrigen Sättigungsdrucken (Spalte 2) von einer merklichen Beeinflussung der „Wirkung" der Zerfallteile infolge der gegenseitigen Annäherung der Moleküle überhaupt nicht mehr die Rede sein kann.

Andererseits müssen wir erwarten, dass mit zunehmender Temperatur, d. h. mit Annäherung an den kritischen Zustand, die Dissoziationen in Gas- und Flüssigkeitsphase einander gleich werden. Die Untersuchungen über die Dissoziation in der Flüssigkeitsphase sind von A. A. Noyes bis zu einer Temperatur von 306° durchgeführt worden. Bei dieser Temperatur ist die Verdampfungswärme, wie in Spalte 3 der Tabelle 4 angegeben, etwa auf die Hälfte ihres Wertes bei 0° C gesunken. Während aber der Unterschied der Dissoziationen in Gas- und Flüssigkeitsphase bei 0° 74·6 Zehnerpotenzen betrug, beträgt er bei 306° nur noch 24 Zehnerpotenzen. Es hat also eine Annäherung um 50 Zehnerpotenzen stattgefunden, und es ist wohl sicher, dass bei noch weiter steigender Temperatur die Dissoziationen in beiden Phasen einander völlig gleich werden würden, zumal die Binnenkräfte mit weiter steigender Temperatur sehr schnell abfallen[1]).

Gerade die Untersuchung dieses letzten Gebiets würde ausserordentliches Interesse bieten. Wenn man hierüber exakte Werte in der Hand hätte, so würde man auch die Frage entscheiden können, bei welchem Grade der Beeinflussung der Zerfallteile durch die benachbarten Moleküle die Zerfallteile selbst befähigt werden, die Leitung des elektrischen Stromes zu übernehmen. Leider aber sind derartige Versuche wohl nur ausserordentlich schwierig durchzuführen.

Die elektrolytische Dissoziation gelöster Verbindungen in Abhängigkeit a) von dem Zustand des Lösungsmittels und b) von den zwischen Lösungsmittel und Gelöstem wirkenden spezifischen Lösungskräften.

Die Diskussion dieser Frage lässt sich am besten an Hand der Gleichung

$$k' = k \frac{P_B \cdot P_S}{L_{(BS)}}$$

[1]) Wegen weiterer Einzelheiten siehe K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 458. 1929.

durchführen. Wenn wir zunächst die Dissoziation in der Flüssigkeitsphase in Abhängigkeit vom Zustand des Lösungsmittels betrachten, so besagt unsere Theorie, dass mit abnehmenden Binnenkräften, d. h. mit zunehmender Temperatur, die Verteilungszahlen, welche die Lösungskräfte messen, sich allmählich dem Werte 1 nähern, und dass damit die Dissoziation der gelösten Stoffe in der Flüssigkeitsphase in die in der Gasphase vorhandene übergehen muss.

Über die Änderung der elektrolytischen Dissoziation gelöster Stoffe mit der Temperatur verdanken wir ARTHUR A. NOYES[1]) eine Reihe von eingehenden Untersuchungen. In einer früheren Arbeit[2]) habe ich einen Auszug aus diesen Arbeiten wiedergegeben. Es folgt hieraus in eindeutiger Weise, dass die elektrolytische Dissoziation aller gelösten Verbindungen mit zunehmender Temperatur abnimmt. Dies Resultat ist zu erwarten, da nach allen bisher vorliegenden Untersuchungen die Verteilungszahlen der Stoffe mit zunehmenden Temperaturen abnehmen und wir zugleich auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse mit grosser Sicherheit annehmen können, dass sich die Verteilungszahlen der Zerfallteile mit abnehmenden Binnenkräften schneller ändern als die Verteilungszahlen der undissoziierten Verbindungen.

Die Untersuchungen von A. A. NOYES beziehen sich nur auf wässerige Lösungen. Zu dem gleichen Schluss führen aber auch die an einer grösseren Anzahl von anderen Lösungsmitteln, z. B. ausser dem Wasser auch an Äthyl- und Methylalkohol und Ammoniak, durchgeführten Untersuchungen, welche ergaben, dass die elektrolytischen Leitfähigkeiten von Lösungen in diesen Lösungsmitteln mit steigender Temperatur durch ein Maximum gehen. Die Lage dieser Maxima liegt in den verschiedenen Lösungsmitteln bei um so tieferen Temperaturen, je niedriger die kritischen Temperaturen und je geringer die Binnenkräfte der Lösungsmittel sind. Mit kleinen Abweichungen, welche von der Konzentration und den spezifischen Eigenschaften der gelösten Stoffe herrühren, liegen diese Maxima für die verschiedenen Lösungsmittel bei folgenden Temperaturen:

Wasser	300°
Methylalkohol	150°
Äthylalkohol	100°
Ammoniak	12°

[1]) A. A. NOYES, loc. cit. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **140**, 469. 1930.

Da die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen mit zunehmender Temperatur anwachsen, ist dieser Sachverhalt nicht anders zu erklären, als dass die Lösungskräfte und damit die elektrolytische Dissoziation mit steigender Temperatur abnehmen[1]).

Wir haben nun weiter den Nachweis zu führen, dass die in den flüssigen Phasen eintretende elektrolytische Dissoziation ausser von dem Zustand des Lösungsmittels auch von den zwischen Lösungsmittel und Gelöstem wirkenden spezifischen Kräften abhängt. Die elektrolytischen Verteilungszahlen der Zerfallteile einer Verbindung sollen nach meiner Theorie bedingt sein durch die Grösse der Verschiedenheit ihrer Verwandtschaften zu den binären Zerfallteilen des Lösungsmittels. Aus der aufgestellten Gleichung

$$k' = k \frac{P_B \cdot P_S}{L_{(BS)}}$$

folgt, dass eine Veränderung der Dissoziation in der Flüssigkeitsphase gegenüber der Dissoziation in der Gasphase überhaupt nicht eintreten kann, wenn die Verteilungszahlen gleich 1 sind, d. h. wenn zwischen Lösungsmittel und Gelöstem überhaupt keine Lösungskräfte wirken. Über die Angriffspunkte der Lösungskräfte und über die Grösse der zu erwartenden Verteilungszahlen habe ich im vorstehenden bestimmte Vorstellungen entwickelt und wir wollen im folgenden prüfen, ob die an den verschiedenen Lösungsmitteln tatsächlich vorhandenen Lösungskräfte durch diese Vorstellungen zunächst wenigstens grössenordnungsgemäss wiedergegeben werden. Ich weise hierbei noch ausdrücklich darauf hin, dass sich diese Betrachtungen nur auf die Lösungskräfte erstrecken, welche auf die Zerfallteile der Verbindungen wirken, nicht aber auf die Lösungskräfte der undissoziierten Verbindung. Wir können dabei annehmen, was durch spätere Untersuchungen zu prüfen sein wird, dass die gleichen Kräfte, welche auf die Zerfallteile wirken, auch bei den undissoziierten Verbindungen zur Geltung kommen, wenn auch vielleicht nur in sehr abgeschwächtem Masse. Jedenfalls dürften die Verteilungszahlen der undissoziierten Verbindungen nach unseren bisherigen Kenntnissen stets klein sein im Vergleich zu den Verteilungszahlen ihrer Zerfallteile.

Ich möchte diese Betrachtungen nun für das Wasser, die Alkohole, das Ammoniak und die Flussäure durchführen. Dies sind zugleich die ausgeprägtesten Repräsentanten der bisher näher untersuchten

[1]) Siehe K. Fredenhagen, Ann. Physik (4) **17**, 343. 1905.

verschiedenen Typen elektrolytischer Lösungsmittel und zugleich wohl die einzigen, von denen wir mit Sicherheit wissen, wie wir uns ihre Eigendissoziation vorzustellen haben.

Diese Lösungsmittel sind nach den folgenden Gleichungen in ihre Bestandteile zerfallen:

$$H_2O = \overset{+}{H} + (O\overset{-}{H})$$
$$CH_3OH = \overset{+}{H} + (C\overset{-}{H}_3O)$$
$$NH_3 = \overset{+}{H} + (N\overset{-}{H}_2)$$
$$HF = \overset{+}{H} + \overset{-}{F}.$$

Sie haben alle als kathodischen Bestandteil den Wasserstoff gemeinsam. Die elektrolytischen Lösungskräfte der Elemente gegen diese vier Lösungsmittel sollen nach meiner Theorie also nur insofern voneinander verschieden sein, als ihre Verwandtschaften zu den anodischen Bestandteilen dieser Lösungsmittel verschieden sind. Ich habe nun schon in einer früheren Arbeit[1]) ausgeführt, dass bei Wasser als Lösungsmittel alle diejenigen Elemente Kationen bilden, welche zur Hydroxylgruppe eine grössere Verwandtschaft als zum Wasserstoffatom haben. Hierzu gehören die Alkalimetalle, die Erdalkalimetalle und überhaupt die metallischen Elemente. Gegen Wasser neutral sind dagegen diejenigen Elemente mit angenähert gleichen Verwandtschaften zur Hydroxylgruppe und zum Wasserstoffatom. Hierzu gehören die Elemente *B*, *C*, *Si*, *N*, *P* und *As*. Endlich bilden alle Elemente, deren Verwandtschaft zur Hydroxylgruppe kleiner als zum Wasserstoffatom ist, in Wasser Anionen. Hierzu gehören die Elemente *Te*, *Se*, *S*, *J*, *Br*, *Cl* und *F*. Es handelt sich nun noch um den Nachweis, dass das elektrolytische Verhalten der Elemente nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ durch die Differenz ihrer Affinitäten zum Wasserstoff und zur Hydroxylgruppe bestimmt wird. Wir sehen nun in der Tat, dass in der Gruppe der Kationen bildenden Elemente die elektrolytischen Verteilungszahlen um so grösser sind, je mehr die Verwandtschaft zur Hydroxylgruppe die zum Wasserstoff überwiegt, und dass umgekehrt in der Gruppe der Elemente, welche Anionen bilden, die elektrolytischen Verteilungszahlen um so grösser sind, je mehr die Verwandtschaft zum Wasserstoff grösser ist als die zur Hydroxylgruppe. Es zeigt sich also, dass die Spannungsreihe der

[1]) Z. physikal. Ch. **128**, 239. 1927.

Elemente gegen Wasser, wie es auch thermodynamisch notwendig ist, durch den Unterschied ihrer chemischen Verwandtschaften zu seinen binären Zerfallteilen bestimmt wird[1]).

Wenn wir vom Wasser zu den Alkoholen übergehen, so sollen nach unseren Ausführungen die eintretenden Verschiebungen im Lösungsvermögen durch die Verschiedenheit der Verwandtschaften der Elemente zur (OH)- und zu den Alkoholatgruppen bedingt sein. Da die Verwandtschaft der metallischen Elemente zu den Alkoholatgruppen erheblich kleiner ist als zur Hydroxylgruppe, so müssen die Lösungspotentiale der metallischen Elemente gegen die Alkohole kleiner als gegen Wasser sein, wobei die niederen Alkohole dem Wasser ähnlicher sein werden als die höheren. Dass dies der Erfahrung entspricht, habe ich schon an anderer Stelle ausgeführt. Nach einer neueren Arbeit von C. Drucker und R. Schingnitz[2]) scheint es übrigens, dass die Reihenfolge der elektrolytischen Lösungszahlen der Elemente gegen Alkohol nicht völlig der gegen Wasser entspricht, wie es ja nach der dargelegten Theorie ohne weiteres möglich ist.

Wir kommen nun zum Ammoniak. Die Änderung der Spannungsreihen gegen Wasser und Ammoniak wird bestimmt durch die Unterschiede in den Verwandtschaften der Elemente zur (OH)- und (NH_2)-Gruppe. Da die metallischen Elemente gegen die (NH_2)-Gruppe im allgemeinen eine sehr viel kleinere Verwandtschaft als zur Hydroxylgruppe haben — Silber bildet vielleicht eine Ausnahme —, so müssen ihre elektrolytischen Lösungszahlen gegen Ammoniak erheblich kleiner als gegen Wasser sein, wie es auch der in Ammoniak viel geringeren Löslichkeit und Dissoziation ihrer Salze entspricht.

Grosse Unterschiede in den Spannungsreihen gegen Wasser und Ammoniak treten aber bei den Halogenen und bei den Gruppen auf, welche Anionen liefern. Ich habe in früheren Arbeiten[3]) ausgeführt, dass alle untersuchten Hydroxyde, wie KOH, $NaOH$ und $LiOH$, und Fluoride, wie KF, LiF, NH_4F und AgF, in flüssigem Ammoniak nur Ionenprodukte sehr geringer Grössenordnungen geben, also praktisch unlöslich sind. Auf der anderen Seite liefern aber die Jodide, darunter auch die in Wasser schwer löslichen, wie z. B. das Silberjodid, in flüssigem Ammoniak ziemlich erhebliche Ionenprodukte.

---

[1]) K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. **128**, 1. 1927. [2]) C. Drucker und R. Schingnitz, Z. physikal. Ch. **122**, 149. 1926. [3]) Z. anorg. Ch. **186**, 1. 1930. Die in dieser Arbeit aus Potentialmessungen in flüssigem Ammoniak gezogenen Schlüsse sind jedoch nicht haltbar, worauf ich demnächst eingehen werde.

Aus diesem Sachverhalt folgt, dass die Reihenfolge der Verteilungspotentiale der Halogene gegen Ammoniak wahrscheinlich sogar umgekehrt ist wie gegen Wasser[1]). Was zunächst das Fluor anbetrifft, so kann die Deutung dieses Verhaltens nach unserer Theorie nur darin liegen, dass Fluor zur NH_2-Gruppe eine erhebliche Verwandtschaft besitzt, so dass das Monofluoramin eine relativ stabile Verbindung sein müsste. Diese Deutung ist durchaus wahrscheinlich, da auch die Hydroxylgruppe, deren Verbindungen in Ammoniak ebenfalls praktisch unlöslich bzw. undissoziiert sind, mit der (NH_2)-Gruppe eine stabile Verbindung, das Hydroxylamin, bildet. Ausserdem scheinen eigene, allerdings noch nicht abgeschlossene Untersuchungen über die Bildung des Monofluoramins dafür zu sprechen, dass eine solche Verbindung sich in der Tat herstellen lässt. Was die anderen Halogene anbetrifft, so müsste man annehmen, dass ihre Verwandtschaften zur (NH_2)-Gruppe in der Reihenfolge vom Fluor zum Jod abnehmen, was chemisch ebenfalls wahrscheinlich ist, da das Monochloramin noch als eine, wenn auch instabile, Verbindung existiert.

Was nun den Fluorwasserstoff als elektrolytisches Lösungsmittel anbetrifft, so habe ich mit meinen Mitarbeitern[1]) festgestellt, dass die metallischen Elemente gegen dieses Lösungsmittel eine noch grössere Lösungstension besitzen als gegen Wasser, was ja auch zu erwarten ist, da die Verwandtschaft zum Fluor die zur Hydroxylgruppe bei den meisten Elementen erheblich überwiegen dürfte. Während aber die Reihenfolge der metallischen Elemente in der Spannungsreihe gegen Fluorwasserstoff ungefähr dieselbe sein dürfte, liegen die Verhältnisse völlig anders bei den Halogenen und überhaupt bei den Gruppen, welche sonst gegen Wasser und sonstige Lösungsmittel als Anionenbildner auftreten. Wir haben durch eingehende Untersuchungen festgestellt, dass das Chlor und ebenso die anderen Halogene Brom und Jod in flüssigem Fluorwasserstoff überhaupt keine Ionen in nachweisbarer Menge zu bilden vermögen. Leitet man Chlorwasserstoff durch flüssigen HF, so wird hierdurch keine nachweisbare Erhöhung der Leitfähigkeit bewirkt. Auch undissoziiert ist HCl in flüssigem HF nicht nachweisbar löslich. Denn wenn man kurz nach dem Durchleiten des Chlorwasserstoffs den Fluorwasserstoff hin-

[1]) Z. physikal. Ch. **134**, 33. 1928. [1]) K. Fredenhagen und G. Cadenbach, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 245. 1930, sowie eine neue ausführliche Arbeit, welche demnächst in Druck gegeben wird.

reichend mit Wasser verdünnt und neutralisiert, so bewirkt Silbernitrat keine erkennbare Trübung. Bringt man Alkalihalogenide in flüssigen Fluorwasserstoff, so entwichen die betreffenden Halogenwasserstoffe, und zwar so vollständig, dass nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisation mit Silbernitrat keine merklichen Trübungen auftreten.

Es ist hiernach sichergestellt, dass die Halogene Chlor, Brom und Jod sich gegen *HF* praktisch neutral verhalten, d. h. in ihm keine Anionen zu bilden vermögen. Auf Grund unserer Theorie ist diese Erscheinung so zu deuten, dass die Halogene zum Fluor eine praktisch ebenso grosse Verwandtschaft besitzen wie zum Wasserstoff. Ich kann bemerken, dass ich diesen Schluss schon gezogen habe[1]), bevor durch RUFF[2]) ein Chlorfluorid hergestellt wurde und bevor festgestellt war, dass die Verwandtschaft des Chlors zum Fluor praktisch dieselbe ist wie die des Chlors zum Wasserstoff.

Durch unsere Untersuchungen haben wir weiter nachgewiesen, dass in flüssigem Fluorwasserstoff überhaupt keine anderen Anionen auftreten als allein das Fluorion. Auch dieses Resultat ist auf Grund meiner Theorie verständlich, denn es dürfte bei der grossen Verwandtschaft, welche das Fluor zu fast allen Elementen zeigt, kaum ein Element geben, welches zum Wasserstoff eine grössere Verwandtschaft als zum Fluor zeigt, und nur derartige Elemente dürften nach meiner Theorie imstande sein, in *HF* Anionen zu bilden.

Was endlich die Blausäure anbetrifft, von der ich zusammen mit J. DAHMLOS[3]) in Weiterverfolgung der Untersuchungen von KAHLENBERG bestätigt habe, dass dieses Lösungsmittel trotz seiner grossen DK gegenüber den normalen Salzen nur ein äusserst geringes Lösungs- und Ionisierungsvermögen besitzt, so kann nach meiner Theorie dieses Verhalten nur dahin gedeutet werden, dass die flüssige Blausäure keinen Zerfall in solche Bestandteile erleidet, zu denen die Elemente merklich verschiedene Verwandtschaften haben. Leider ist die Konstitution der flüssigen Blausäure noch nicht eindeutig bestimmt, und noch weniger können wir bis heute abschliessend sagen, ob die flüssige Säure überhaupt einen merklichen Zerfall erleidet und welcher Art diese Zerfallteile sind.

---

[1]) K. FREDENHAGEN, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 467. 1929. **128**, 252. 1927. (A) **141**, 221. 1929. [2]) O. RUFF, Z. anorg. Ch. **176**, 258. 1928. **183**, 214. 1929. [3]) K. FREDENHAGEN und J. DAHMLOS, Z. anorg. Ch. **179**, 77. 1929.

Zusammenfassung.

Die elektrostatische Theorie der elektrolytischen Dissoziation wurde aufgebaut auf der Voraussetzung einer Parallelität des Ionisierungs- und Lösungsvermögens der Lösungsmittel mit ihrer DK, die man als eine experimentell erwiesene Tatsache ansah. Zur Erklärung dieser angenommenen Parallelität hat man die Annahmen gemacht,

1. dass die dissoziierenden Verbindungen aus geladenen Teilchen bestünden, welche durch COULOMBsche Kräfte zusammengehalten werden;

2. dass die Lösungsmittel auf gelöste Verbindungen eine dielektrische Wirkung gemäss ihrer DK ausüben;

3. dass die Lösungsionen solvatisierte Gasionen seien, d. h. Gasionen, welche nach Massgabe der DK Moleküle der Lösungsmittel angelagert haben.

Bezüglich der beiden ersten Annahmen sind sich alle Autoren, z. B. auch N. BJERRUM, einer der Hauptvertreter der neueren Entwicklung der elektrostatischen Theorie, völlig darüber klar, dass diese Annahmen dem wahren Sachverhalt nicht entsprechen. Man hat diese Annahmen aber trotzdem nicht beiseite geschoben, weil man keinen Zweifel an der angenommenen Parallelität des Ionisierungsvermögens der Lösungsmittel mit ihrer DK hatte und in dieser Parallelität eine Stütze dieser an sich nicht sehr wahrscheinlichen Annahme glaubte sehen zu können. Was endlich die dritte Annahme der solvatisierten Gasionen anbetrifft, so geht M. BORN in seiner grundlegenden Arbeit von der Voraussetzung aus, dass zwischen dem Lösungsvermögen und der DK der Lösungsmittel eine erwiesene Parallelität bestünde, und dass er seine Berechnungen entwickle, um eine mögliche Erklärung dieser vorausgesetzten Parallelität zu finden.

Ich habe nun in einer Reihe von Arbeiten dargelegt und die bisher von keiner Seite widerlegten oder bezweifelten Ausführungen in dieser Arbeit nochmals zusammengefasst, dass die experimentellen Grundvoraussetzungen, auf denen die elektrostatische Theorie aufgebaut ist, nämlich die angenommenen Parallelitäten des Ionisierungs- und Lösungsvermögens mit der DK der Lösungsmittel nicht vorhanden sind. Ich habe dann weiter dargelegt, dass die zu einer Erklärung der angenommenen Parallelitäten herangezogenen Annahmen nicht so einwandfrei fundiert sind, als dass man auf ihnen unabhängig von der Erfahrung eine Theorie der elektrolytischen Dissoziation aufbauen

könnte. Ich vermag daher, sofern die von mir erhobenen Einwände nicht widerlegt werden, zu keinem anderen Schluss zu kommen als dem, dass die elektrostatische Theorie der elektrolytischen Dissoziation unhaltbar ist.

Wenn in letzter Zeit einige Forscher, wie es z. B. P. Walden und R. Schingnitz — ohne dies allerdings ausdrücklich hervorzuheben — zu tun scheinen, die von mir in meinen Arbeiten schon lange bekämpfte Parallelität des Lösungsvermögens mit der DK ebenfalls aufgeben, dagegen aber die Parallelität mit dem Ionisierungsvermögen aufrecht erhalten, so muss demgegenüber darauf hingewiesen werden, dass Lösungs- und Ionisierungsvermögen in einem festen thermodynamischen Zusammenhang stehen und durch einander bedingt sind, so dass entweder beide durch die DK der Lösungsmittel bestimmt oder beide von ihr unabhängig sein müssen. Da nun die Parallelität der DK mit dem Lösungsvermögen auf keinen Fall aufrecht erhalten werden kann, so muss man auch die Parallelität mit dem Ionisierungsvermögen fallen lassen. Zu demselben Schluss führt eine Reihe von experimentellen Tatsachen, sowie die theoretische Überlegung, dass es wenig wahrscheinlich ist, dass ein Lösungsmittel auf gelöste Verbindungen überhaupt eine dielektrische Wirkung gemäss seiner DK auszuüben vermag.

Nach dieser mehr negativen Kritik der elektrostatischen Theorie habe ich eine Theorie der elektrolytischen Dissoziation zu entwickeln versucht, welche von dielektrischen Wirkungen absieht. Wir müssen annehmen, dass sich die Elemente in ihren polaren Verbindungen in einem polarisierten, d. h. in einer Art Ladungszustand befinden, wobei dieser Ladungszustand durch die spezifischen chemischen Affinitätskräfte hervorgerufen und aufrecht erhalten wird. Im Anschluss hieran wird dargelegt, dass wir das Entstehen des Ladungszustands der Lösungsionen auf die Wirkung von Kräften gleicher Art, d. h. auf das Vorhandensein solcher spezifischer Affinitätskräfte zurückführen können, wie sie in den polaren Verbindungen den Ladungszustand der Komponenten bedingen.

Die einzige hierzu nötige Annahme ist die, dass die chemischen Affinitäten, welche zur Bildung einer Verbindung führen, nicht vollkommen abgesättigt werden, wenn zwei Elemente zu einer Verbindung zusammentreten, sondern dass die chemischen Affinitätskräfte auch in den Verbindungen noch nach aussen, wenn auch vielleicht nur sehr abgeschwächt, wirksam sein und in die Erscheinung treten können,

wenn nur Elemente, zu denen chemische Affinitäten vorhanden sind, in hinreichend grosse Nähe kommen. Derartige grosse Nähen treten aber in den flüssigen Phasen auf, und zwar um so mehr, je grösser die zwischen den Molekülen vorhandenen Binnenkräfte sind. Diese Anschauung führt zunächst zu einer sehr einfachen Erklärung der Eigendissoziation der reinen Lösungsmittel und geschmolzenen Salze, welcher die elektrostatische Theorie bisher hilflos gegenüberstand.

Wenn es sich um die Dissoziation gelöster Verbindungen handelt, so spielen hierbei die chemischen Affinitäten die entscheidende Rolle, welche die Zerfallteile der zu lösenden Verbindungen zu den binären Zerfallteilen des Lösungsmittels haben. Nur diejenigen Elemente können in einem gegebenen Lösungsmittel Ionen bilden, welche zu den beiden Zerfallteilen des Lösungsmittels verschiedene Affinitäten haben. Es wird gezeigt, dass dieser Schluss thermodynamisch notwendig ist, und durch eingehenden Vergleich mit der Erfahrung wird dargelegt, dass man auf diesem Wege zu einer Erklärung des ausgesprochen spezifischen Lösungsvermögens der verschiedenen Typen von Lösungsmitteln gelangt. Um nur einige Beispiele anzuführen, so ergibt sich hieraus zwanglos, warum im Gegensatz zu dem Verhalten gegen Wasser Fluor in flüssigem Ammoniak oder Chlor, Brom und Jod in flüssigem Fluorwasserstoff keine Ionen zu bilden vermögen, warum in flüssigem Fluorwasserstoff als Anionen ausschliesslich das Fluorion auftritt und warum die Blausäure trotz ihrer grossen DK nur ein äusserst geringes Lösungsvermögen besitzt.

Die aufgestellte Theorie beseitigt auch den nach der elektrostatischen Theorie bestehenden Gegensatz zwischen starken und schwachen Elektrolyten. Die Tatsache, dass bei starken Elektrolyten die Lichtabsorption in weiten Grenzen von der Konzentration unabhängig ist, welche Bjerrum zur Aufstellung der Theorie der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte und zur Annahme der assoziierten Ionenpaare geführt hat, wird darauf zurückgeführt, dass sich die Lösungsionen in einem ähnlichen Zustand befinden wie in ihren Verbindungen. Alsdann aber kann beim Zusammentritt der Lösungsionen zu undissoziierten Verbindungen nur dann eine Energieänderung und damit eine Farbänderung eintreten, wenn die Dissoziationskonstanten merklich von 1 verschieden sind. Dieser Schluss wird durch die Erfahrung bestätigt, da die auftretenden Farbänderungen um so grösser sind, je mehr die Dissoziationskonstanten von 1

verschieden sind, und somit bei schwachen Elektrolyten stärkere Farbänderungen auftreten als bei starken.

Soweit ich den Sachverhalt zu überblicken vermag, gibt die entworfene neue Theorie auf fast alle Fragen eine weitergehende und tiefergreifende Antwort als die elektrostatische Theorie. Ihren Hauptvorteil aber sehe ich darin, dass sie eine Reihe von Problemen anschneidet, welche bisher kaum beachtet wurden. Ich zähle von derartigen Problemen nur auf: den engen Zusammenhang zwischen den Dissoziationen in Gas- und Flüssigkeitsphase, die Frage nach dem Zustandekommen der Lösungskräfte, ihrer Abhängigkeit von dem Zustand der Lösungsmittel, von den spezifischen, zwischen Lösungsmittel und Gelöstem wirkenden chemischen Affinitäten und von der Konzentration, sowie vor allem endlich die Frage nach dem Zustandekommen der elektrolytischen Leitfähigkeit überhaupt. Was diesen letzten Punkt anbetrifft, so habe ich dargelegt, dass die übliche Ausdrucksweise, dass die elektrolytische Leitfähigkeit dadurch hervorgerufen sei, dass die Zerfallteile der Elektrolyte elektrisch geladen seien, nur eine Umschreibung, aber keine Erklärung der experimentellen Tatsachen darstellt, und dass das Zustandekommen der elektrolytischen Leitfähigkeit ebenso wie das der metallischen Leitfähigkeit noch Probleme darstellen, deren Lösung vielleicht in Weiterverfolgung der hier dargelegten Zusammenhänge zu gelingen vermag.

Greifswald, Chemisches Institut, Abt. f. physikal. Chemie.
28. November 1930.

Quantitative chemische Analyse mittels der Absorption der Röntgenstrahlen.

Von

N. H. Moxnes[1]).

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 12. 30.)

Einleitung. 1. Das Prinzip der Methode: Anwendung der Röntgen-Linienspektren in der Absorptionsanalyse. 2. Die Kenntnis der Absorptionskoeffizienten der Elemente. 3. Beschreibung der Apparatur. 4. Die Methode der Intensitätenmessungen ist eine photographisch-photometrische Methode, ähnlich der von Dorgelo eingeführten optischen Methode. 5. Anwendung der Methode in der quantitativen chemischen Analyse von Zink und Nickel.

Bei der Verwendung von Röntgenstrahlen in der quantitativen chemischen Analyse haben sich drei verschiedene Arbeitsverfahren entwickelt. Nach der zuerst entstandenen Methode, die auf Hadding[2]) zurückgeht, aber von Coster und v. Hevesy[3]) sowie ihren Mitarbeitern[4]) besonders ausgearbeitet worden ist, wird die zu untersuchende Substanz mit einer bekannten Menge eines Bezugselements vermischt und das charakteristische Spektrum der Elemente mittels Kathodenstrahlen erregt. Aus dem Intensitätsverhältnis zweier passend gewählter Linien der Elemente lässt sich dann die Menge des zu bestimmenden Elements berechnen. Die Methode ist völlig empirisch, denn die Annahme, dass gleichen Atomkonzentrationen auch gleiche Linienintensitäten entsprechen, kann wegen der grossen Wärmewirkung der Kathodenstrahlen und der hierdurch bedingten Veränderung der Substanz auf der Antikathode nicht zur Anwendung kommen. Die Fehlerquellen und deren Ursache sind kürzlich von H. Schreiber[5]) untersucht worden.

In den Fällen, wo die Substanz als Metallegierung direkt als Antikathode benutzt werden kann, derart, dass eine gute Kühlung

---

[1]) N. H. Moxnes, Göttinger Dissertation. [2]) A. Hadding, Z. anorg. Ch. **122**, 195. 1922. [3]) G. v. Hevesy und D. Coster, Nature **111**, 19. 1923. [4]) G. v. Hevesy und J. Böhm, Z. anorg. Ch. **164**, 69. 1927. Würstlin, Z. physikal. Ch. **139**, 605. 1928. D. Coster und Y. Nishina, Chem. N. **130**, 149. 1925. [5]) H. Schreiber, Z. Physik **58**, 619. 1929.

erreicht wird, scheint diese Methode besonders gut durchführbar zu sein[1]).

Um die Wärmewirkung der Kathodenstrahlen und die Veränderung der Substanz zu vermeiden, wurde von GLOCKER und SCHREIBER[2]) sowie von v. HEVESY und Mitarbeitern[3]) eine Methode entwickelt, bei der das charakteristische Spektrum mit Röntgenstrahlen erregt wird. Die Vorteile dieses Verfahrens gegenüber dem vorigen liegen darin, dass günstige Versuchsbedingungen mit ihr viel besser erreichbar sind und die Grundlagen der Methode durch Rechnung weitgehend überblickt werden können.

Die beiden genannten Verfahren bedingen eine Vorbereitung der Substanz. Bei Verwendung des Absorptionsspektrums eines Stoffes kann man dieser im Prinzip entgehen. So messen GLOCKER und FROHNMAYER[4]) den Intensitätssprung im kontinuierlichen Röntgenspektrum, der an der Absorptionskante eines Elements entsteht. Mit Hilfe des Absorptionsgesetzes und des Sprungfaktors des Absorptionskoeffizienten berechnet sich dann die Menge des Elements.

Da indessen die Intensität des kontinuierlichen Röntgenspektrums zuerst steil ansteigt, um hierauf mit wachsender Wellenlänge abzufallen, und da ferner die Absorption mit der Wellenlänge wächst, so beansprucht die Absorptionsmethode für Elemente, deren Absorptionskanten im weichen Gebiet der Röntgenstrahlen liegen, lange Exponierungszeiten; deshalb lässt sie sich bei diesen nur schwer durchführen.

In der unten zu beschreibenden Methode wird nun zum Unterschied von der vorigen der Einfluss eines Elements auf das Intensitätsverhältnis eines Linienspektrums bestimmt, dessen Linien zu beiden Seiten der Absorptionskante des Elements liegen[5]). Die Linienintensität übertrifft die Intensität des kontinuierlichen Spektrums um ein Mehrfaches, so dass die Möglichkeit einer Weiterentwicklung der quantitativen Absorptionsanalyse besteht.

---

[1]) C. E. EDDY und T. H. LABY, Pr. Roy. Soc. (A) **127**, 20. 1930. [2]) R. GLOCKER und H. SCHREIBER, Ann. Physik **85**, 1089. 1928. H. SCHREIBER, Z. Physik **58**, 619. 1929. [3]) G. v. HEVESY und Mitarbeiter, loc. cit. G. v. HEVESY, J. BÖHM und A. FAESSLER, Z. Physik **63**, 74. 1930. [4]) R. GLOCKER und W. FROHNMAYER, Ann. Physik **76**, 369. 1925. Vgl. auch W. FRICKE, Fys. Tidsskr. **18**, 80. 1919 bis 1920. [5]) N. H. MOXNES, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 134. 1929.

1. Das Prinzip der Methode.

In Fig. 1 ist der Verlauf des Massenabsorptionskoeffizienten, $\frac{\mu}{\varrho}$, eines Elements mit dem Sprung an der Absorptionskante gezeichnet. 1 und 2 sind die Lagen zweier der Absorptionskante benachbarter Linien eines Röntgenspektrums. Die Linie 1 wird stark, die Linie 2 dagegen wenig geschwächt, wenn die zwei Linien eine dünne Schicht des Elements durchstrahlen. Bezeichnet man mit a_1 und a_2 die entsprechenden Massenabsorptionskoeffizienten des Elements, mit J_{01} und J_{02} die zugehörigen Intensitäten vor dem Durchgang und mit

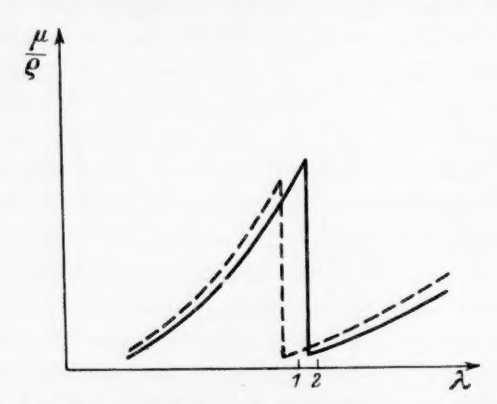


Fig. 1. Absorptionskoeffizienten zweier im periodischen System benachbarter Elemente mit ihren Absorptionskanten.

J_1, J_2 die Intensitäten nach dem Durchgange, so ist nach dem Absorptionsgesetz:

$$J_1 = J_{01} e^{-a_1 m}$$

$$J_2 = J_{02} e^{-a_2 m},$$

wenn m die Menge des Elements pro Quadratzentimeter angibt. Daraus wird

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{J_{01}}{J_{01}} e^{(a_2 - a_1) m}$$

oder

$$m = \frac{1}{a_2 - a_1} \ln \frac{J_1}{J_2} \cdot \frac{J_{02}}{J_{01}} \ldots . \qquad (1)$$

Zur Bestimmung der Gewichtsmenge eines Elements muss man also das Verhältnis der Linienintensitäten eines Röntgenspektrums

ohne bzw. mit der Substanz im Strahlenwege sowie ferner die Differenz der Absorptionskoeffizienten messen.

Bei einer Verbindung oder Mischung setzt sich bekanntlich die Absorption aus den Absorptionen der Bestandteile additiv zusammen. In diesem Falle lauten die Gleichungen mit entsprechenden Indices:

$$J_1 = J_{01} e^{-a_{11} m_1 - a_{12} m_2 - \cdots}$$

und

$$J_2 = J_{02} e^{-a_{21} m_1 - a_{22} m_2 - \cdots}$$

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{J_{01}}{J_{02}} e^{(a_{21} - a_{11}) m_1 + (a_{22} - a_{12}) m_2 + \cdots}. \qquad (2)$$

Wenn die Linien nahe beieinander liegen, so ist von den in Formel (2) auftretenden Differenzen nur diejenige gross, die zu dem Element gehört, dessen Absorptionskante zwischen diesen Linien liegt. Es hängt dann von den Produkten aus den Differenzen der Absorptionskoeffizienten und den entsprechenden Mengen ab, ob die anderen Elemente einen Einfluss auf die Analyse des zu bestimmenden Elements ausüben. Kleine Mengen von leichten Elementen werden offenbar die Analyse von schweren Elementen nicht stören. In Fig. 1 ist neben der Absorptionskurve eines Elements die Kurve eines benachbarten Elements mit nächst höherer Atomnummer punktiert eingezeichnet. Man sieht, dass die Absorptionskoeffizienten des Elements mit der höheren Atomnummer auf der langwelligen Seite der Kante kleine Werte haben und dass die Kurve flach verläuft. Unter Umständen kann also das in Formel (2) auftretende Produkt eines benachbarten Elements klein und somit das Element ohne Einfluss auf die Analyse sein. Dasselbe kann auch für ein schwereres Element eintreten, dessen *L*-Kante in der Nähe der *K*-Kante eines mittelschweren Elements liegt, entsprechend Fig. 1.

Sind die Produkte aus den Differenzen der Absorptionskoeffizienten und den Mengen der anderen Elemente neben dem entsprechenden Produkt des zu bestimmenden Elements nicht zu vernachlässigen, so muss man das Intensitätsverhältnis an mehreren Linien bestimmen, um zur Ermittlung der unbekannten Mengen der Elemente genügend viele Gleichungen zu bekommen.

Die obige Methode wird in dieser Arbeit nur im Prinzip untersucht. Analysen von Mischungen mit mehreren im periodischen System benachbarten Elementen werden auf weitere Untersuchungen verschoben.

2. Die Kenntnis der Absorptionskoeffizienten der Elemente.

Eine kritische Zusammenstellung des bisherigen Beobachtungsmaterials über die Absorption der Elemente im Röntgenspektrum hat E. Jönsson[1]) gemacht. Im grossen und ganzen entsprechen gleichen Werten des Produkts $N \cdot \lambda$ aus Ordnungszahl N und Wellenlänge λ gleiche Werte des Absorptionskoeffizienten $\frac{\mu}{\varrho}$, wenn die Koeffizienten mit Hilfe des Verhältnisses der Energiewerte des K-Niveaus, L-Niveaus usw. auf den K-Zweig der Absorptionskurve reduziert werden.

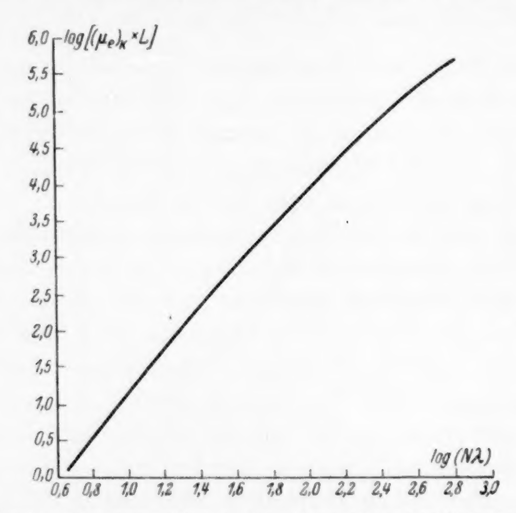


Fig. 2. Jönssons Kurve der Absorptionskoeffizienten.

Jönsson betrachtet statt $\log \frac{\mu}{\varrho}$ die Grösse $\log [(\mu_e)_K \cdot L]$, definiert durch $(\mu_e)_K = \frac{\mu}{\varrho} \cdot \frac{A}{L N}$ (A ist das Atomgewicht, L die Loschmidtsche Zahl), und erhält für diese Grösse als Funktion von $\log N\lambda$ eine schwach gekrümmte Kurve, die in Fig. 2 wiedergegeben ist. Aus dieser Kurve kann man für jedes Element und für jede Wellenlänge den Wert des Absorptionskoeffizienten entnehmen. Die mittlere Genauigkeit der ganzen Kurve ist ungefähr 5%. Im allgemeinen darf man aber nach seiner Tabelle die Genauigkeit zu 3% annehmen[2]).

[1]) E. Jönsson, Diss., Institut von Siegbahn, Upsala. Vgl. auch Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XXIV, 2. Teil, S. 185. [2]) Vgl. B. Woernle, Ann. Physik 5, 475. 1930.

Das vorliegende Beobachtungsmaterial enthält nun aber fast keine Messungen über die Grösse des Absorptionskoeffizienten im Gebiete der Feinstruktur der Absorptionskante. In den sogenannten hellen Linien der Feinstruktur ist die Absorption besonders gross. Für eine Spektrallinie, die mit einer hellen Linie koinzidiert, und eine zweite Linie, die auf der langwelligen Seite der Absorptionskante liegt, ist die Differenz der Absorptionskoeffizienten grösser als für eine anders gelegene zweite Linie, was für die Analyse eines Elements nach Formel (1) oder (2) von Vorteil ist.

In LINDHS Artikel[1]) sind die Wellenlängen der Feinstrukturlinien der bis 1930 untersuchten Elemente aufgeführt. Aus diesem Artikel und aus zwei kürzlich erschienenen Arbeiten[2]) sieht man, dass sich die Feinstruktur bis zu 65 X.E. auf der langwelligen Seite der Hauptkante erstreckt. Die Wellenlängen sind etwas von der chemischen Bindung des Elements abhängig. Bei dünnen Schichten (einige μ dick) erscheint die Feinstruktur besonders gut ausgebildet. Die Absorptionsanalyse hat aber gerade für kleine Substanzmengen am meisten Interesse, weshalb die Feinstruktur berücksichtigt werden muss.

Über die Grösse der Abweichungen der Absorptionskoeffizienten im Gebiete der Feinstruktur von dem normalen Verlauf der Absorptionskurve lässt sich wenig sagen, da keine systematischen Untersuchungen vorliegen. Bei Spektrallinien, die ausserhalb der Feinstruktur liegen, liefert die Kenntnis der Absorptionskoeffizienten eine gute Kontrolle für die Arbeitsweise der Apparatur der Absorptionsanalyse und eine gute Hilfe, wenn man das Beobachtungsmaterial direkt benutzen will.

3. Beschreibung der Apparatur.

Die Hochspannungsanlage bestand im wesentlichen aus einem Siemensschen Halbwellenapparat[3]), aber ohne Spannungsregler. Die Schwankungen der Netzspannung (Normalwert 220 Volt) betrugen bis zu ± 25 Volt.

---

[1]) Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XXIV, 2. Teil. [2]) LINDH, Z. Physik **63**, 107. 1930. B. KIEVIT und G. A. LINDSAY, Physic. Rev. **36**, 648. 1930.
[3]) Der Firma Siemens & Halske AG. möchte ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank dafür aussprechen, dass sie diese Apparatur, die sich ausgezeichnet bewährte, dem Göttinger Institut leihweise zur Verfügung gestellt hat.

Es wurden Phoenix-Radion-Röntgenröhren mit Lindemann-Fenster und Wolframglühdraht in der bequemen Siemens-Aufstellung benutzt.

Der Spektrograph war nach einem Modell Siegbahns für relative Messungen gebaut; er hatte einen Radius von 143·2 mm. Die Filmkassette konnte ohne Störung der Justierung herausgenommen werden, um den Spektrograph in einer Serie von Versuchen in gleicher Stellung zu belassen. Der Messingdeckel an der Rückseite der Kassette war ausgeschnitten und mit schwarzem Papier beklebt. Hierdurch wurde die Fluorescenzstrahlung von der Rückwand auf ein Minimum herabgesetzt; die Filme zeigten so eine kleinere Allgemeinschwärzung als sonst. Zur Beugung der Strahlen wurde ein guter Steinsalzkristall verwendet und durch ein Uhrwerk mit Kurvenscheibengetriebe von Herzform geschwenkt[1]). Der Spalt war symmetrisch gebaut und mit Goldschneiden versehen. Die Blenden hatten ebenfalls Goldränder.

4. Die Methode der Intensitätenmessungen.

Es wurde eine photographisch-photometrische Methode entwickelt, welche der von Dorgelo[2]) eingeführten optischen Methode ähnelt. Für Röntgenlicht ist nach dem Schwarzschildschen Schwärzungsgesetz ($s = f(It^p)$) der Zeitexponent p praktisch gleich Eins. Zur Aufnahme von Schwärzungsmarken für die Konstruktion der Schwärzungskurve kann man deshalb sowohl einen Stufenschirm wie eine rotierende Sektorblende mit intermitterender Belichtung verwenden. Hier wurde beides benutzt.

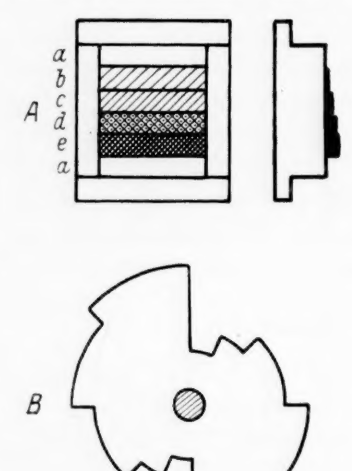


Fig. 3. $A = Al$-Stufenschirm. B = Sektorblende zur Anbringung von Schwärzungsmarken an den Spektrallinien.

Apparatur.

Der Schirm (Fig. 3) bestand aus einem Messingrahmen, der unmittelbar vor dem Film in die Kassette eingesetzt werden konnte. Auf den Rahmen waren Aluminiumblätter in Form einer Treppe

---

[1]) J. B. Triauf, J. opt. Soc. Am. **11**, 289. 1925. [2]) H. B. Dorgelo, Physikal. Z. **26**, 756. 1925.

geklebt, so dass Schwächungsstufen im Verhältnis von 100:75:50:25:12·5:100 entstanden. 100 bedeutet, dass der Strahl freien Durchgang hat und mit 100% seiner Intensität zur Wirkung kommt.

Die Sektorblende war aus einem 3 mm dicken Messingblech, so wie es in Fig. 3 gezeigt wird, symmetrisch ausgeschnitten. Die Stufen der erzielten Schwächung waren auch hier 100:75:50:25:12·5. Die Blende wurde in einem Gestell im Spektrographen etwa 1 cm vor dem Film befestigt und mit einem 4-Volt-Motor gedreht. Die Geschwindigkeit betrug ungefähr 30 Umdrehungen pro Sekunde. Diese Blende hat vor dem Schirm den Vorteil, dass sie von den Wellenlängen unabhängig ist. Der Schirm aber ist im Spektrographen leichter anzubringen.

Zum Photometrieren der Schwärzungsmarken stand ein MOLLsches Photometer (kleines Modell) zur Verfügung. Um eine genügende Genauigkeit zu erreichen, wurde es zweckmässig umgebaut. Das Galvanometer des Photometers musste in einer MÜLLERschen Aufhängung aufgestellt werden, da das Gebäude die Erschütterungen von der Strasse stark übertrug.

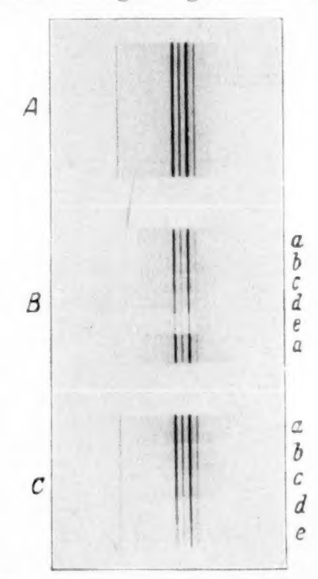


Fig. 4. A = W-L_β-Spektrum. B = W-L_β-Spektrum mit Schwärzungsmarken des Al-Stufenschirmes. C = W-L_β-Spektrum mit Schwärzungsmarken der Sektorblende. a = 100% Intensität. b = 75% Intensität. c = 50% Intensität. d = 25% Intensität. e = 12·5% Intensität.

Aufnahme der Spektren.

Für Versuche in ein und derselben Versuchsreihe wurde der Spektrograph sorgfältig in einer festen Aufstellung gehalten. Die Gradteilung für die Einstellung des Schwenkbereichs des Kristalles erlaubte nur eine Einstellgenauigkeit von $^1/_3$°. Eine zu einem Spektrum genau symmetrische Schwenkung konnte somit nicht erreicht werden. Da aber hier nur eine Veränderung im Intensitätsverhältnis der Linien eines Spektrums in Betracht kommt, galt es in einer Versuchsreihe die Einstellung des Kristalls möglichst beizubehalten.

Es wurde Agfa-Röntgenfilm, doppelseitig gegossen, benutzt.

Auf photographischem Wege wurde zuerst sichergestellt, dass die Spektrallinien ihrer ganzen Länge nach eine gleichmässige Intensität hatten. Die Schwärzungsmarken wurden dann mittels der Sektorblende oder dem Aluminiumstufenschirm während der Aufnahme direkt an den Linien angebracht. Die Linien erschienen dadurch als Geraden, deren Intensität sich in bestimmten Abständen diskontinuierlich änderte (Fig. 4).

Entwicklung der Filme.

Es wurde grosser Wert darauf gelegt, die Filme bei sämtlichen Versuchen in vollkommen gleicher Weise zu entwickeln. Die Entwicklung und Fixierung erfolgte in völliger Dunkelheit bei 19°. Die Dauer der Entwicklung betrug 4 Minuten. Der Entwickler wurde immer frisch zubereitet, und zwar aus gleichen Teilen zweier beständiger Lösungen von folgender Zusammenstellung:

A-Lösung: 2 g Methol, 10 g Hydrochinon, 100 g krist. Na_2SO_3, 1·5 g KBr zu 1000 g dest. Wasser.

B-Lösung: 37 g wasserfreies Na_2CO_3, zu 1000 g dest. Wasser.

Das Fixierbad bestand aus: 250 g krist. $Na_2S_2O_3$, 20 g $NaHSO_3$ zu 1000 g dest. Wasser.

Mit diesen Lösungen kamen die Filme immer sehr klein heraus.

Photometrierung und Auswertung der Filme.

In Fig. 4 ist eine gewöhnliche Aufnahme des Wolfram-L_β-Spektrums und darunter dasselbe mit Schwärzungsmarken von dem Aluminiumstufenschirm bzw. der Sektorblende wiedergegeben. Die Länge einer Linie beträgt 18 mm und die Länge der einzelnen Stufen etwa 3 mm. Die Stufe *a* ist von der ungeschwächten Linie geschwärzt und entspricht der Intensität 100 %. Die Stufen *b*, *c*, *d* und *e* haben die relativen Intensitäten 75, 50, 25 und 12·5 %. Bei dem Stufenschirm, der oben und unten freien Durchgang für das Spektrum hat, ist die Abschwächung in den verschiedenen Stufen mit Hilfe der von Jönsson[1]) genau gemessenen Absorptionskoeffizienten des Aluminiums für die verschiedenen Wellenlängen berechnet worden. Die Aluminiumblätter des Schirmes hatten ein Gewicht von 0·0022015 g pro Quadratzentimeter. Die Stufe *b* bestand aus 4, *c* aus 10, *d* aus 20 und *e* aus 33 Blättern. Im Wolfram-L_β-Spektrum ergaben sich folgende relative Intensitätswerte für die Linien β_1, β_2, β_3, β_4 in den Stufen *b*, *c*, *d* und *e*.

---

[1]) Jönsson, loc. cit.

Tabelle 1.

λ	$\frac{\mu}{\varrho}$	b	c	d	e
β_1 1279·2	29·61	76·60	51·36	26·38	11·09
β_2 1241·9	27·27	78·27	54·19	29·37	13·25
β_3 1260·0	28·41	77·48	52·84	27·92	12·19
β_4 1298·7	31·24	75·69	49·85	24·85	10·05

Mit diesen Schwärzungsmarken kann somit die Schwärzungskurve für jede Spektrallinie konstruiert werden. Eine Bedingung dafür ist, dass die Spektrallinie der ganzen Länge nach eine gleichmässige Schwärzung hat. Fig. 5 zeigt die Photometerkurve einer Linie

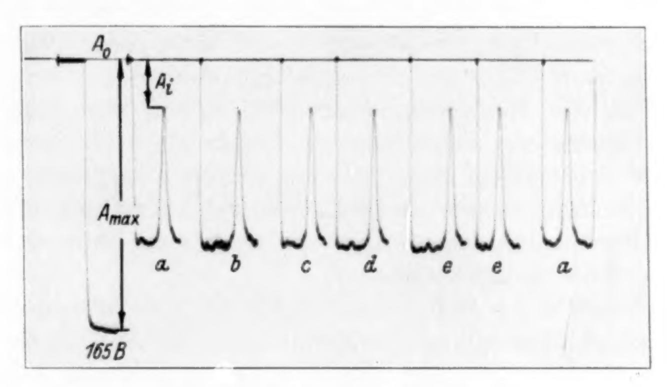


Fig. 5. Zur Liniengleichmässigkeit.

ohne Schwärzungsmarken. (Beim MOLLschen Photometer erwies sich eine Laufzeit von 1 Minute pro Millimeter des Films praktisch als ausreichend.) Die Linie wurde in denselben Abständen wie die Schwärzungsmarken photometriert. A_0 ist die Nullinie des Photometers, wenn kein Licht die Thermosäule trifft, A_i der Ausschlag des Galvanometers, wenn die betreffende Linie auf die Thermosäule fällt. In Tabelle 2 sind die Ausschläge in Millimeter nach Fig. 5 zusammengestellt.

Tabelle 2.

a	b	c	d	e	a
6·5	6·4	6·5	6·7	6·5	6·5

Sie sind mit der Ablesegenauigkeit von 0·1 mm praktisch konstant und zeigen somit, dass der Steinsalzkristall ziemlich frei von Streifen war.

Die Photometrierung wurde folgendermassen ausgeführt:

1. Aufnahme von je einer Marke für die Nullinie und den Maximalausschlag auf dem Registrierungspapier.

2. Schrittweise Photometrierung der Schwärzungsstufen, von der kleinsten Stufe angefangen.

3. Nochmals Photometrierung der ersten Stufe.

4. Photometrierung einer unbelichteten Stelle ausserhalb des Spektrums.

5. Wiederholte Aufnahme von je einer Marke für die Nullinie und den Maximalausschlag.

Eine Nullmarke wurde auch mitten während der Photometrierung eingeprägt. Die ganze Photometrierung einer Aufnahme des Wolframspektrums nahm $^1/_2$ Stunde in Anspruch. Währenddessen wurden die Einstellungen des Photometers sorgfältigst unberührt gelassen. Der Unterschied der Maximalausschläge am Anfang und Ende einer Photometrierung war im allgemeinen kleiner als 1%. Dieser Gang des Maximalausschlages macht sich bei grossen Ausschlägen verhältnismässig mehr bemerkbar als bei kleinen. Infolge der obigen Reihenfolge der Photometrierungen waren die Korrektionen klein; sie wurden daher meistens vernachlässigt.

Von einer langen Reihe von Aufnahmen des Wolfram-L-Spektrums sind als Anwendung der Methode auf die Analyse von Zink die Photometrierungskurven zweier Aufnahmen in Fig. 6 wiedergegeben. A_0 bedeutet wieder die Nullinie für totale Schwärzung, A_i die Ausschläge des Galvanometers für die betreffenden Linien, A_{max} der Ausschlag des Galvanometers, wenn kein Film im Lichtwege zur Thermosäule steht. A_s bezeichnet den Ausschlag an einer unbelichteten Stelle des Films ausserhalb, des Spektrums aber in dessen Nachbarschaft. Die als Schleier definierte Grösse $\log \frac{A_{max}}{A_s}$ war für sämtliche Aufnahmen ziemlich konstant und betrug im Mittel 0·15.

Es ist üblich, bei der Berechnung der Schwärzung S einer Spektrallinie den Schleier abzuziehen, so dass

$$S = \log \frac{A_{max}}{A_i} - \log \frac{A_{max}}{A_s} = \log \frac{A_s}{A_i}.$$

Mit den aus der Photometerkurve berechneten Schwärzungen und den bekannten Intensitätsverhältnissen der Schwärzungsstufen kann man die Schwärzungskurve konstruieren. Wenn der Schleier längs eines Spektrums konstant ist, so ist der Schleierausschlag ein kon-

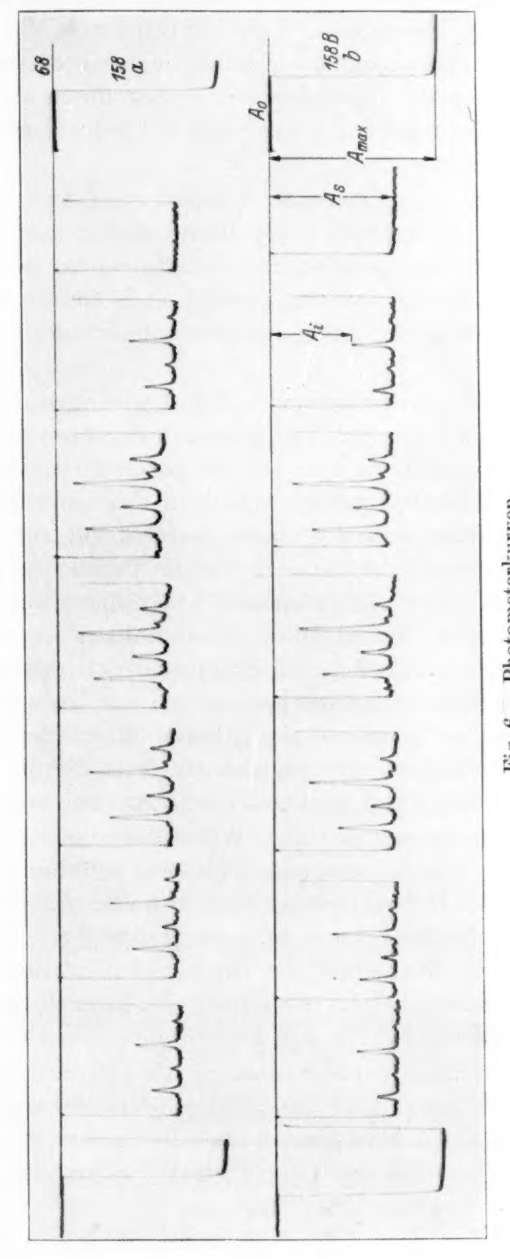


Fig. 6. Photometerkurven.

a mit 1·263 mg *Zn* pro Quadratzentimeter im Strahlenwege. *b* ohne Substanz.

stanter Faktor, und man kann die Ausschläge A_i selbst als ein Mass für die Schwärzung betrachten. Dabei entgeht man der Arbeit der Berechnung der Schwärzungen. Die an der Photometerkurve gemessenen Ausschläge des Galvanometers werden direkt als Ordinaten, die Logarithmen der relativen Intensitäten der Schwärzungsstufen als Abszissen aufgetragen.

Nach Glocker[1]) und Bouwers[2]) haben die Schwärzungskurven für einen grossen Wellenbereich des Röntgenspektrums denselben Charakter. Bei der angegebenen Konstruktionsweise laufen deshalb die Schwärzungskurven einander parallel und können durch Verschiebung in Richtung der Abszissenachse miteinander zur Deckung gebracht werden.

Die zu den Photometerkurven in Fig. 6 gehörigen Schwärzungskurven sind in Fig. 7 gezeigt. Der Massstab der Ausschläge ist verzehnfacht, der Logarithmus von 100 ist gleich 20 cm gesetzt. Die Parallelität der Schwärzungskurven kam in den mehr als 100 Aufnahmen, die für diese Arbeit gemacht wurden, gut zum Ausdruck. Im Gebiete mittlerer Schwärzungen war die Parallelität am besten; im Gebiete von kleinen und grossen Schwärzungen war sie weniger ausgeprägt, und zwar bei kleinen Schwärzungen wegen des Einflusses der Unregelmässigkeit der Silberkörner in der photographischen Emulsion, bei grossen Schwärzungen wegen der Unempfindlichkeit der Emulsion und des grösseren prozentualen Messfehlers. Das Auseinandergehen der Kurven war zugleich ein Mass für die Grösse des experimentellen Fehlers und zeigte, ob eine Aufnahme brauchbar war.

Wenn die Schwärzung in einem Wellenlängengebiet unabhängig von der Wellenlänge ist, so entsprechen gleichen Schwärzungen gleiche Intensitäten. Bei der Verschiebung einer Schwärzungskurve bis zur Überdeckung einer anderen findet man die Stellen gleicher Ausschläge beider Linien. Das Verhältnis der zugehörigen Intensitäten ergibt sofort das Intensitätsverhältnis der Linien. Im logarithmischen Massstab ist die Verschiebung gleich dem Logarithmus dieses Verhältnisses.

Zwecks Auswertung wurde nun durch die aufgetragenen Punkte eine glatte Kurve gelegt und die mittlere Verschiebung gemessen. Zur Erläuterung sei das Messschema einer Photometerkurve und der zugehörigen Schwärzungskurve (Fig. 6 und 7) aufgestellt.

[1]) R. Glocker, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **24**, Heft 1. 1922.
[2]) A. Bouwers, Z. Physik **14**, 374. 1923.

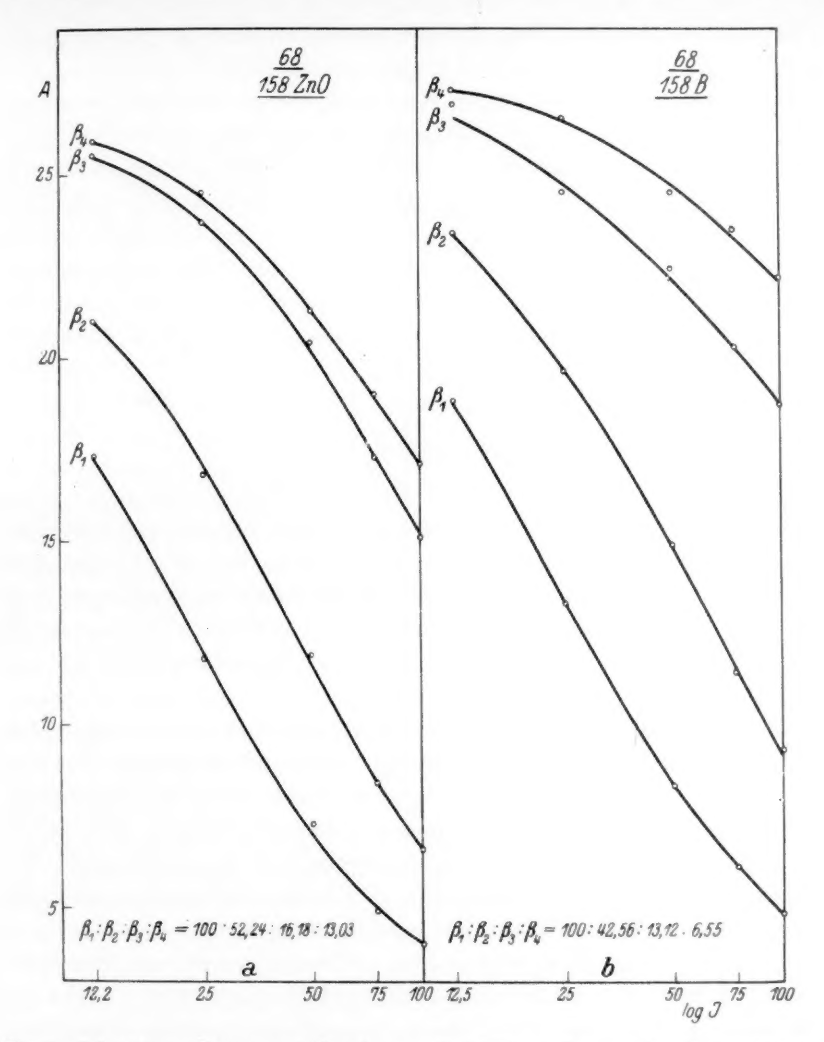


Fig. 7. Schwärzungskurven zu Fig. 6. *a* mit 1·263 mg *Zn* pro Quadratzentimeter im Strahlenwege. *b* ohne Substanz.

Photometerkurve.

Stufen		12·5 %	25 %	50 %	75 %	100 %	12·5 %	A_{max}	A_s
Blatt 68	β_4	25·9	24·5	21·3	19·0	17·1	25·9	37·8	
Film 158	β_1	17·3	11·8	7·3	4·9	4·0	17·2	37·5	28·0
	β_3	25·5	23·7	20·4	17·3	14·9	25·3		
	β_2	21·0	16·8	11·9	8·4	6·6	20·7		

Schwärzungskurve.

Verschiebung in Millimeter.

	$\beta_1-\beta_2$	$\beta_2-\beta_3$	$\beta_3-\beta_4$
	27·6	54·0	11·0
	27·6	52·3	9·5
	27·8	51·3	8·2
	27·9	50·3	8·0
	28·0	50·2	8·0
	28·0	50·0	8·3
	28·0	50·0	8·8
	28·2	—	9·3
	28·3	—	10·2
	28·4	—	11·4
Mittel:	27·9	51·2	9·3

Abstände von β_1. $\log J_{\beta_1} = 2{\cdot}000$.

	$\beta_1-\beta_2$	$\beta_1-\beta_3$	$\beta_1-\beta_4$
v	0·279	0·791	0·884
$2-v$	1·721	1·209	1·116
Numerus	52·60	16·18	13·06

Intensitätsverhältnis der Linien:

$$\beta_1:\beta_2:\beta_3:\beta_4 = 100:52{\cdot}60:16{\cdot}18:13{\cdot}06.$$

Die Intensitäten der schwächeren Linien werden auf die Intensität der stärksten Linie bezogen, und deren Intensität wird willkürlich gleich 100 gesetzt ($\log 100 = 2$). Ist der Abstand der schwächeren von der stärksten Linie gleich v, so wird der Logarithmus des Intensitätsverhältnisses gleich $2-v$. Eine vierziffrige Logarithmentafel genügt zur Aufsuchung des Numerus.

Um aus dem gefundenen Intensitätsverhältnis das „wahre" Intensitätsverhältnis eines Spektrums zu finden, wie es von den Kathodenstrahlen angeregt wird, hat man die kontinuierliche Strahlung, ferner die Absorption in der Apparatur, das verschiedene Reflexionsvermögen des Kristalls und die verschiedene Empfindlichkeit der photographischen Schicht für die verschiedenen Wellenlängen durch entsprechende Korrektionen zu berücksichtigen. Da aber bei der Anwendung in der Analyse nur Intensitätsänderungen und nicht die wahren Intensitätsverhältnisse in Betracht kommen, so braucht man auf solche Korrektionen nicht einzugehen. Bei dem unten mitgeteilten Beobachtungsmaterial wurden daher keine Korrektionen angebracht; nur bei unregelmässigem Verlauf der Schwärzungskurve am Anfang und Ende fanden die betreffenden Teile der Kurve keine Berücksichtigung.

Messresultate.

Es war zunächst festzustellen, ob die Sektorblende und der Stufenschirm übereinstimmende Resultate gaben. Hierzu seien zwei mit der Blende und dem Schirm erhaltene Schwärzungskurven wieder-

gegeben (Fig. 8), wobei die Intensität in gewöhnlichen Koordinaten abgetragen ist. Bei der Sektorblende laufen die Schwärzungskurven in dem Punkte, wo der Schleierausschlag abgetragen ist, zusammen. Dem Schleier konnte also die Intensität Null gegeben werden. Bei dem Aluminiumschirm treffen sich die Kurven etwas unter dem Schleierwert, und zwar wohl wegen der Fluorescenzstrahlung des Aluminiums, die nicht gut in die Berechnung der Absorptionskoeffizienten einbezogen werden konnte. Wegen des Wegfalles dieser Fluorescenzstrahlung eignet sich die Blende besser zur Anbringung von Schwärzungsmarken als der Schirm. Dazu kommt noch die vorteilhafte Wellenlängenunabhängigkeit der Sektorblende. Diese wurde deshalb auch bei dem grössten Teil dieser Untersuchung benutzt.

In Tabelle 3 sind die Intensitätsmessungen im Wolfram-L_β-Spektrum mit der Sektorblende und der Aluminiumstufenschirm zusammengestellt. Die Spaltöffnung des Spektrographen betrug 0·05 mm.

Man sieht aus diesen Daten, dass man mit der Blende und dem Schirm ungefähr dieselbe Genauigkeit erreicht.

Wenn eine Linie in ihrer ganzen Länge eine gleichmässige Intensität hat, so müsste die Reihenfolge der Schwärzungsmarken für die Intensitätsmessung gleichgültig sein. Um das festzustellen, wurden zwei Aufnahmen auf demselben Film gemacht. Dabei stand der Stufenschirm bei der zweiten Aufnahme umgekehrt zur Stellung in der

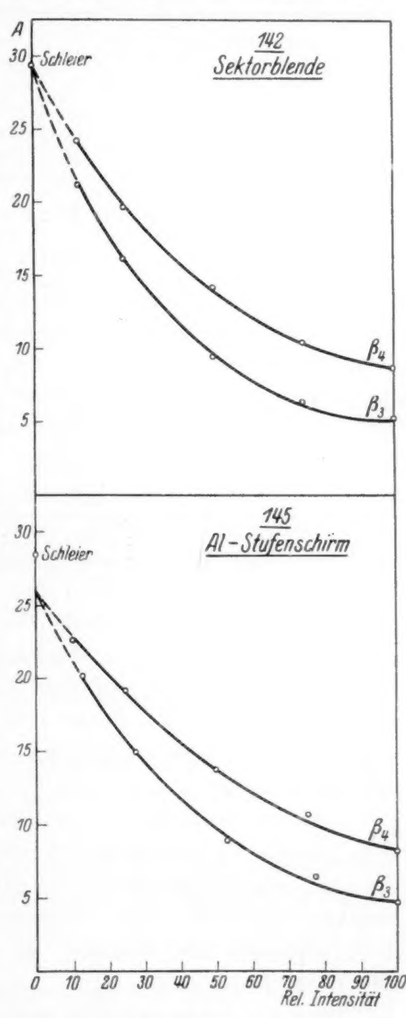


Fig. 8. Schwärzungskurven mittels *Al*-Stufenschirmes und Sektorblende erhalten (Intensität in gewöhnlichen Koordinaten aufgetragen).

ersten Aufnahme. Hierbei waren die nicht zu bestrahlenden Stellen des Films mit 2 mm dicken Bleischeiben bedeckt. Die in Tabelle 4 aufgeführten Intensitäten zeigen ungefähr dieselbe Übereinstimmung wie die in Tabelle 3.

Tabelle 3.

	Film Nr.	$\beta_1 : \beta_2 : \beta_3 : \beta_4$	Abweichung vom Mittel in Prozent		
			β_2	β_3	β_4
Sektorblende	142	100 : 48·42 : 17·42 : 10·67	1·0	1·0	4·0
	143	100 : 47·86 : 17·06 : 11·19	2·1	3·1	0·6
	144	100 : 50·35 : 18·28 : 11·40	3·0	3·9	2·5
	Mittel:	100 : 48·88 : 17·59 : 11·12			
Al-Stufenschirm	145	100 : 49·43 : 17·54 : 10·72	1·9	3·0	0·1
	146	100 : 49·20 : 16·22 : 10·19	2·3	4·8	5·2
	147	100 : 52·48 : 17·34 : 11·22	4·2	1·8	5·2
	Mittel:	100 : 50·37 : 17·03 : 10·71			

Tabelle 4.

Film Nr.	$\beta_1 : \beta_2 : \beta_3 : \beta_4$	Abweichung vom Mittel in Prozent		
		β_2	β_3	β_4
149a	100 : 44·36 : 13·27 : 8·11	0·8	6·0	7·2
149b	100 : 45·08 : 14·96 : 9·38	—	—	—
Mittel:	100 : 44·72 : 14·12 : 8·75			

Um den Einfluss von Änderungen der Spannung, des Stroms und der Belichtungsdauer auf das Intensitätsverhältnis eines Spektrums zu finden, wurde eine Reihe von Aufnahmen gemacht, bei denen die genannten Versuchsbedingungen weitgehend wechselten. Diese Intensitätsmessungen sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass das Intensitätsverhältnis der Linien des benutzten Wolfram-L_β-Spektrums innerhalb weiter Grenzen wesentlich unabhängig von Spannung, Strom und Belichtungsdauer ist. (Bei sämtlichen Versuchen zu Tabelle 5 wurde der *Al*-Stufenschirm benutzt, da die Sektorblende damals noch nicht fertig war.)

Dass die Intensitätswerte in Tabelle 5 von denen in Tabelle 4 und 3 etwas abweichen, rührt daher, dass der Schwenkbereich des Kristalls wegen der groben Gradteilung bei den drei Versuchsreihen nicht genau gleich eingestellt war.

Tabelle 5.

Film Nr.	Kilovolt	Milliamp.	Belichtung in Minuten	$\beta_1 : \beta_2 : \beta_3 : \beta_4$
105	40	10	54	100 : 39·45 : 13·27 : 9·82
104	50	10	25	100 : 39·08 : 13·49 : 10·14
106	50	10	36	100 : 37·24 : 12·97 : 9·48
107	60	10	24	100 : 37·76 : 13.71 : 10·28
103	65	12	25	100 : 35·56 : 12·91 : 9·35
108	70	10	18	100 : 35·73 : 14·19 : 9·77
109	60	10	30	100 : 37·76 : 13·34 : 9·59
115	60	10	30	100 : 40·36 : 13·71 : 9·42
110	60	10	18	100 : 37·93 : 13·87 : 10·84
111	60	10	12	100 : 36·73 : 13·34 : 10·35
112	60	8	30	100 : 39·08 : 15·25 : 10·64
113	60	6	30	100 : 40·09 : 14·69 : 10·23
114	60	4	30	100 : 36·73 : 13.87 : 9·95

Der Messfehler wird bei dieser Methode dann am grössten sein, wenn eine schwache auf eine starke Linie bezogen wird, denn dann verlaufen die Schwärzungskurven nur längs eines kurzen Stückes nebeneinander, und man erhält nur einige Punkte zur Bestimmung der Kurvenverschiebung[1]). Im Wolfram-L_β-Spektrum bildet die mittelstarke Linie β_2 sozusagen eine Brücke zwischen den schwachen Linien β_3, β_4 und der starken Linie β_1. Die ganze Verschiebung der Kurve für β_4 relativ zu der Kurve für β_1 setzt sich dann zusammen aus den einzeln gemessenen Verschiebungen $\beta_1-\beta_2$, $\beta_2-\beta_3$ und $\beta_3-\beta_4$.

5. Anwendung der Methode.

Wenn man nach dem besprochenen Verfahren die Menge eines Elements bestimmen will, so ergeben sich für die Wahl des Linienspektrums folgende Gesichtspunkte:

1. Wenigstens eine Linie des Spektrums muss auf der langwelligen Seite der Absorptionskante des zu bestimmenden Elements liegen.

2. Um den Einfluss anderer vorhandener Elemente herabzudrücken, müssen die zu vergleichenden Linien einen möglichst kleinen Wellenlängenunterschied haben.

---

[1]) Anlässlich eines Besuches beim Siemens-Konzern in Berlin nach Abschluss dieser Arbeit wurde ich von Herrn H. T. Meyer auf eine seiner in den Wiss. Ver. Siemens-Konzern 7, 108. 1929. Heft 2 kürzlich publizierten Arbeiten aufmerksam gemacht. An der genannten Stelle entwickelt er eine photographisch-photometrische Methode, die es auch gestattet, Linien stark verschiedener Intensitäten miteinander zu vergleichen.

3. Es ist vorteilhaft, wenn die Linien keinen grossen Intensitätsunterschied haben.

4. Es ist am besten, wenn die stärkste Linie sich auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante des Elements befindet. Denn bei der Absorption wird dann die starke Linie stark absorbiert, während die schwache Linie auf der langwelligen Seite der Kante wenig absorbiert wird. Bei wachsender Menge des Elements nähern sich also infolge dieser Absorption die Intensitäten der Linien anfangs einander, statt bei entgegengesetzter Lage der Linien von Anfang an auseinander zu gehen.

5. Ein linienreiches Spektrum, das die Möglichkeit mehrerer Messungen bietet, ist vorzuziehen.

Die L-Spektra von Elementen mit hohen Atomnummern scheinen diese Bedingungen für Elemente mit mittleren Atomnummern als Analysensubstanz erfüllen zu können.

Bei der Absorptionsanalyse tritt die gesuchte Menge als Exponent einer Exponentialfunktion auf. Es ist dann besonders ungünstig, wenn das Intensitätsverhältnis der Linien sich nur wenig verändert hat. Für den prozentualen Fehler in der Mengenbestimmung gilt hier dasselbe, was Glocker und Frohnmayer[1]) in ihrer Absorptionsanalyse berechnet haben. Bei verhältnismässig grossen Mengen kann der prozentuale Fehler in der Mengenbestimmung kleiner sein als der Messfehler im Intensitätsverhältnis. Andererseits darf die Menge nicht allzu gross werden, damit nicht die eine Linie so stark absorbiert wird, dass ihre schwache Intensität sich nur ungenau bestimmen lässt.

Analyse von Zink in Zinkoxyd ZnO.

Zink war zur Prüfung des besprochenen Analysenverfahrens besonders geeignet. Es lässt sich mit einem technischen Röntgenrohr mit Wolframantikathode und Lindemann-Fenster bestimmen. Die Wellenlänge der K-Absorptionskante des Zinks ist 1280 X.E. Die Wellenlängen der Wolfram-L_β-Linien fallen in das Gebiet der Feinstruktur der Zinkabsorptionskante. Um die Lage der Wolframlinien gegenüber der Lage der Feinstrukturlinien des Zinks zu zeigen, sei die neulich von Kievit und Lindsay[2]) ausgeführte Bestimmung der Wellenlängen der Feinstrukturlinien des Zinks wiedergegeben:

[1]) R. Glocker und W. Frohnmayer, Ann. Physik **76**, 373, Fig. 1. 1925.
[2]) Kievit und Lindsay, loc. cit.

Hauptkante	1280·8	$Wl\,\beta_4$	1298·8
	1278·7	β_1	1279·17
	1277·2		
	1275·6		
	1273·7		
	1270·6		
	1265·6		
	1261·5		
	1258·4	β_3	1259·92
	1253·5		
	1249·5		
	1238·9	β_2	1242·03

Die Linie β_4 hat eine um 18 X.E. grössere Wellenlänge als die Hauptkante des Zinks und erscheint auf dem Filme etwa 1 mm von der Kante entfernt. β_1 koinzidiert eben mit der hellen Linie, die unmittelbar vor der Kante gelegen ist. β_2 und β_3 liegen in der Nähe von einigen schwachen Linien der Feinstruktur der Zinkkante und sind vielleicht nicht ganz von denselben zu trennen.

Das Zinkoxyd (Kahlbaumpräparat) wurde mit Mehl in verschiedenen Konzentrationen gemischt, um nur leicht absorbierende Elemente neben Zink zu haben. Die kleineren Konzentrationen wurden von einer Zinkoxyd-Mehlmischung mit 10% Zink gemacht. Die Mischung war sorgfältig im Achatmörser zusammengerieben worden. Um die Homogenität der Mischung der weissen Substanzen besser beurteilen zu können, wurde ein wenig Indigofarbstoff zugesetzt und die Gleichmässigkeit der Mischung unter dem Mikroskop geprüft.

Die Substanz wurde in einer kleinen Küvette direkt vor dem Spalt des Spektrographen aufgestellt. Die Küvette bestand aus einem Messingrahmen mit rechtwinkligem Einschnitt. Auf dem Rahmen war zu beiden Seiten ein 0·1 mm dickes Celluloidblatt mit zwei äusseren Messingrahmen festgeklemmt. Der Querschnitt des so entstandenen rechtwinkligen Raumes der Küvette konnte genau ausgemessen werden.

Die Aufnahmen wurden stets so gemacht, dass zuerst ein Spektrum mit der Substanz und dann ein Spektrum ohne Substanz auf demselben Film aufgenommen wurde. Die während einer Aufnahme nicht zu bestrahlenden Teile des Films waren mit Blei geschützt. Der Schwenkbereich des Kristalls betrug 3°, die Schwenk-

geschwindigkeit 10 Sekunden pro Grad. Das Röntgenrohr wurde mit 65 Kilovolt und 12 Milliamp. betrieben. Es wurden die Intensitätsverhältnisse $\frac{\beta_4}{\beta_3}, \frac{\beta_4}{\beta_2}, \frac{\beta_4}{\beta_1}$ im Wolfram-L-Spektrum gemessen. Die Fig. 6 und 7 zeigen die Photometer- und Schwärzungskurven der beiden Spektra eines Films nach einem Versuch, bei dem die Küvette 1·263 mg Zink pro Quadratzentimeter enthielt. Auf Fig. 7a sieht man deutlich, wie die Schwärzungskurve der Linie β_4 den Kurven der anderen Linien viel näher steht als im Blindspektrum auf Fig. 7b. Die Absorption der kleinen Menge Zink ist also deutlich messbar.

In Formel (1) wird nun wie oben die Intensität der stärksten Linie (J_2) gleich 100 gesetzt; ferner mögen gewöhnliche Logarithmen eingeführt werden. Es wird dann

$$m = \frac{2{\cdot}303}{a_2 - a_1} \log \frac{J_1}{100} \cdot \frac{100}{J_{01}} = \frac{2{\cdot}303}{a_2 - a_1} \log \frac{J_1}{J_{01}} \, .$$

In den unten ausgeführten Berechnungen ist a_1 gleich dem Koeffizienten für die Linie β_4; a_2 wird der Reihe nach gleich den Koeffizienten der Linien β_1, β_2, β_3 gesetzt. Die zu jedem solchen a_2 gehörigen Werte von J_1 und J_{01} sind in der Tabelle 6 aufgeführt. Aus den Tabellen von Jönsson berechnen sich die folgenden Massenabsorptionskoeffizienten der Wolfram-L_β-Linien in Zink:

β_1 : 1279·17	β_2 : 1242·03	β_3 : 1259·92	β_4 : 1298·8
$a = 293$	263	274	37

In dieser Weise wurden Zinkoxyd-Mehlmischungen verschiedener Konzentration in 1 mm dicker Schicht und Mischungen mit 1% Zink in verschieden dicken Schichten untersucht. Von einigen dieser Mischungen mögen die Intensitätsmessungen und die Resultate der Mengenbestimmungen wiedergegeben werden (Tabelle 6 und 7). Der Grund dafür, dass die übrigen Messungen nicht veröffentlicht werden, ist der, dass die Schwenkung des Kristalls im Spektrographen bei diesen Versuchen zu langsam war, um die Schwankungen der städtischen Netzspannung auszugleichen. Die Intensitätsmessungen fielen deshalb etwas ungenau aus. Bei den untenstehenden Versuchen war der Spektrograph so umgebaut, dass er die erwähnte Schwenkungsgeschwindigkeit von 10 Sekunden pro Grad ergab.

Tabelle 6.

Substanz mg/cm²	Exponierungszeit in Min.	Film Nr.	Substanz im Strahlenwege J_1 $\frac{\beta_4}{\beta_3}\cdot 100$	$\frac{\beta_4}{\beta_2}\cdot 100$	$\frac{\beta_4}{\beta_1}\cdot 100$	Exponierungszeit in Min.	Blindspektrum J_{01} $\frac{\beta_4}{\beta_3}\cdot 100$	$\frac{\beta_4}{\beta_2}\cdot 100$	$\frac{\beta_4}{\beta_1}\cdot 100$
1·263 1 mm Schicht	60	156	76·56	22·28	11·40	12	54·70	15·21	6·15
		157	76·38	22·59	12·62		63·68	20·84	10·02
		158	80·54	24·95	13·03		49·89	15·42	6·70
		Mittel:	77·83	23·27	12·35		—	—	—
2·506 1 mm Schicht	60	159	101·2	32·14	21·13	12	55·08	18·07	8·30
		160	100·0	36·64	23·77		52·12	15·85	7·00
		161	100·9	36·56	24·89		54·08	16·67	7·55
		Mittel:	100·7	35·11	23·26		—	—	—
3·155 1 mm Schicht	180	162	105·4	37·41	28·58	12	52·00	17·06	7·45
		163	102·3	39·36	29·92		59·84	21·09	10·30
		164	108·6	39·26	29·04		60·81	19·23	8·67
		Mittel:	105.4	38·67	29·18		55·80	17·72	8·02

Tabelle 7.

Gefundenes *Zn* mg/cm² aus $\frac{\beta_4}{\beta_3}$	$\frac{\beta_4}{\beta_2}$	$\frac{\beta_4}{\beta_1}$	Mittel aus $\frac{\beta_4}{\beta_3}$ und $\frac{\beta_4}{\beta_2}$	Eingewogenes *Zn* mg/cm²	Abweichung in Prozent
1·406	1·206	1·686	1·308	1·263	+ 3·9
2·491	3·026	4·160	2·758	2·506	+ 10·0
2·685	3·453	5·047	3·069	3·155	÷ 2·9

Bei den in Tabelle 7 aus den Intensitätsmengen und den Absorptionskoeffizienten berechneten Zinkmengen ist der Einfluss anderer in der Substanz vorhandener Elemente vernachlässigt. Die Messungen an den verschiedenen Linienpaaren ergaben nicht dieselbe Zinkmenge, und zwar erstens wegen der unsicheren Berechnung der Absorptionskoeffizienten im Gebiet der Feinstruktur der Zinkkante, zweitens wegen des verschiedenen Einflusses der anderen vorhandenen Elemente auf die verschiedenen Linienpaare.

Um den Einfluss der Verdünnungssubstanz Mehl zu überblicken, wird der Absorptionskoeffizient des Mehls aus dessen Zusammensetzung und den Jönssonschen Tabellen berechnet. Die Elementarzusammensetzung des Mehls nach dem in der Literatur vorliegenden Analysen ist H:0·069, C:0·397, N:0·016, O:0·5147, Na:0·00002, Mg:0·00018, P:0·00086, S:0·0008, K:0·0011, Ca:0·00002, Fe:0·00003. In Tabelle 8 sind die erhaltenen Absorptionskoeffizienten zusammengestellt. Das

Mehl schwächt die Linie β_4 am meisten, während das Zink die anderen Linien mehr als β_4 schwächt. Dazu kommt noch die Einwirkung des Celluloidfilms der Küvette, der aber als konstanter Faktor angenommen werden kann. Das Celluloid hat die Zusammensetzung: H:0·03, C:0·285, N:0·123, O:0·56.

Tabelle 8.

WL	β_1	β_2	β_3	β_4
Mehl . . .	5·146	4·824	5·007	5·498
Celluloid.	5·529	5·063	5·31	5·779

In Tabelle 9 sind in der ersten Kolonne die gemessenen Intensitätsverhältnisse der Linien β_1, β_2, β_3, β_4 ohne Substanz im Strahlenwege zusammengestellt; in der zweiten Kolonne stehen die durch Absorption in 0·058 g Celluloid pro Quadratzentimeter geänderten Werte und in den letzten beiden Kolonnen die durch dieselbe Menge Celluloid + 0·124 g bzw. 0·31 g Mehl abgeänderten Werte. Die angegebenen Mehlmengen waren bei den Analysen dem Zink zugemischt worden.

Tabelle 9.

	Gemessene Intensitäten ohne Substanz im Strahlenwege	0·058 g Celluloid pro cm²	Celluloid + 0·124 g Mehl pro cm²	Celluloid + 0·31 g Mehl pro cm²
$\frac{\beta_4}{\beta_1}\cdot 100$	8·02	7·90	7·55	7·06
$\frac{\beta_4}{\beta_2}\cdot 100$	17·72	17·02	15·66	13·82
$\frac{\beta_4}{\beta_3}\cdot 100$	55·80	54·32	51·15	46·70

In Tabelle 10 sind die in Tabelle 7 nicht korrigierten Zinkmengen mit den für Mehl und Celluloid korrigierten Mengen zusammengestellt.

Man ersieht aus Tabelle 10, dass die korrigierten Mengen Werte geben, die bis zu 75% zu hoch sind. Das Linienpaar β_4—β_1 gibt den höchsten Wert. Die Linie β_1 koinzidiert mit der hellen Linie, mit der die Zinkabsorptionskante beginnt. Man kann so den hohen Wert dadurch erklären, dass der aus dem normalen Verlauf der Absorptionskurve berechnete Absorptionskoeffizient für die helle Linie zu klein ist. Dasselbe gilt auch für die anderen Linien, die auch in die Fein-

Tabelle 10.

	Gefundenes *Zn* in mg/cm²	Korrigierte Mengen	Abweichung in Prozent	Eingewogene Mengen
aus $\frac{\beta_4}{\beta_1}$	1·686	1·923	14	1·263 mg *Zn* + 124 mg Mehl pro cm² als 1 mm dicke Schicht d. h. 1% *Zn*
„ $\frac{\beta_4}{\beta_2}$	1·206	1·753	45	
„ $\frac{\beta_4}{\beta_3}$	1·406	1·772	26·4	
„ $\frac{\beta_4}{\beta_1}$	4·160	4·396	5·7	2·506 mg *Zn* + 121 mg Mehl pro cm² als 1 mm dicke Schicht d. h. 2% *Zn*
„ $\frac{\beta_4}{\beta_2}$	3·026	3·573	18·2	
„ $\frac{\beta_4}{\beta_3}$	2·491	2·858	14·7	
„ $\frac{\beta_4}{\beta_1}$	5·047	5·546	9·9	3·155 mg *Zn* + 310 mg Mehl pro cm² als 3 mm dicke Schicht d. h. 1% *Zn*
„ $\frac{\beta_4}{\beta_2}$	3·453	4·554	32	
„ $\frac{\beta_4}{\beta_3}$	2·685	3·437	28	

struktur der Absorptionskante fallen. Dass das Mittel aus dem nicht korrigierten Werte für die Linien β_3 und β_2 mit den eingewogenen Mengen gut übereinstimmt, kann ein Zufall sein[1]).

Die Berechnung zeigt, dass bei der Absorption von so weit voneinander liegenden Linien wie β_4 und β_2 (Wellenlängenunterschied 56·8 X.E.) in Zink der Einfluss selbst der leichten Elemente, wie *C, N, O* gross ist, wenn sie bis zu 99% der Substanzmenge zugegen sind. Der Einfluss der leichten Elemente bei den Linien β_4 und β_1 (Unterschied 19·7 X.E.) ist viel geringer. Bei 98% Mehl und 2% Zink verändert das Mehl die Bestimmung der absoluten Zinkmenge nur um 5·7% von der Menge, die man bekommen würde, wenn nur reines Zink vorhanden wäre.

Wenn die Linien noch näher zueinander liegen als β_4 und β_1 — als Beispiel sei ein Linienpaar $\alpha_1 \alpha_2$ mit einem Wellenlängenunterschied von etwa 4 X.E. genannt —, so ist es möglich, dass der Ein-

[1]) Um dieses näher zu untersuchen, soll in einer nächsten Arbeit eine Bestimmung der Absorptionskoeffizienten im Gebiet der Feinstruktur des Zinks ausgeführt werden.

fluss anderer Elemente auf die Bestimmung eines Elements, dessen Absorptionskante zwischen α_1 und α_2 liegt, vernachlässigt werden kann. Dazu muss aber der Spektrograph eine etwas grössere Dispersion haben als der in dieser Arbeit benutzte.

Der Einfluss der Ungenauigkeit der Intensitätsmessung und der Messung der Absorptionskoeffizienten auf die Bestimmung der Gewichtsmenge soll an einem Beispiel ausgeführt werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Intensitätsmessungen um 3% unsicher sind (eine Intensitätsmessung genauer als auf 2% durchzuführen, ist, wie aus der Literatur ersichtlich hervorgeht, im allgemeinen nur schwer möglich).

Die Berechnungsformel (1) ist

$$m = \frac{2{\cdot}303}{256} \log \frac{23{\cdot}26}{8{\cdot}02} = 4{\cdot}160 \text{ mg/cm}^2,$$

wenn die Werte aus den Versuchen (Nr. 159, 160, 161) Tabelle 6 und 7 mit den Linienpaaren β_4, β_1 eingesetzt werden.

In dem ungünstigen Falle, wo die Verschiebung der Intensitäten in entgegengesetzten Richtungen erfolgt, erhält man 3·926 statt 4·160, d. h. 5·6% Unterschied. Für das Linienpaar β_4, β_3 mit den Intensitäten 100·7 und 55·80 und der Differenz der Absorptionskoeffizienten gleich 237 werden die Mengenzahlen in dem ungünstigsten Falle 2·491 und 2·240, d. h. man erhält 10% Unterschied. Unter Umständen kann somit ein Fehler in der Intensitätsmessung grosse Fehler in der Mengenbestimmung ausmachen. Ein Fehler von 3% in der Differenz der Absorptionskoeffizienten bedingt in der Mengenbestimmung einen Fehler von ebenfalls etwa 3%. Um diese Fehler zu verringern, sind möglichst viele Beobachtungen notwendig.

Analyse von Nickel in Nickeloxyd NiO.

Bei dem vorangehenden Beispiel der Linienabsorptionsanalyse ist ein Linienspektrum mit ziemlich eng einander liegenden Linien benutzt worden. Um die Gewichtsmenge eines Elements in einer Substanz direkt zu bestimmen, ohne Rücksicht auf die anderen in der Substanz gegenwärtigen Elemente oder für sie Korrektionen anbringen zu müssen, zeigte es sich, dass die zu benutzenden Spektrallinien einen Wellenlängenunterschied von nur einigen X.-Einheiten haben dürfen. Dann aber liegen die Linien in der Feinstruktur der Kante, und die Berechnung der Absorptionskoeffizienten aus Jönssons Kurve schien unsicher zu werden.

Um zu sehen, wie sich die Analyse mit Linien, die ausserhalb der Feinstruktur liegen, durchführen liess, wurde versucht, die Gewichtsmenge von Nickel mit den Kupfer-K_α- und K_β-Linien zu bestimmen.

Die Absorption des Nickels ist neulich von LINDH[1]) und LINDSAY[2]) untersucht worden. Sie finden eine Kante bei 1485·01 (1484·6) X.E. und eine zweite Kante bei 1483·3 X.E. Die Feinstruktur erstreckt sich bis zu 1421·6 (1413·0) X.E. Die für die Kupferlinien von JÖNSSON bestimmten Absorptionskoeffizienten des Nickels sind die folgenden:

	α_2 1541·16	α_1 1537·26	β_1 1389·33
$a =$	48·2	48·1	302

Die ersten Versuche wurden mit einem Schwenkbereich des Kristalls von 3° ausgeführt. Da aber die gefundenen Gewichtsmengen viel kleiner waren als die eingewogenen Mengen, wurde der Schwenkbereich des Kristalls von 3° auf 5° vergrössert, um sicher zu sein, dass die Wendepunkte des Kristalls genügend weit ausserhalb der Reflexionswinkel der Kupferlinien lagen. Die Intensitätsmessungen und gefundenen Gewichtsmengen sind in den Tabellen 11 und 13 aufgestellt.

Das Nickeloxyd (Präparat von de Häen; in der chemischen Analyse ist der Gehalt zu 100% gefunden worden) wurde ebenso wie das Zinkoxyd mit Mehl in verschiedenen Konzentrationen vermischt. Bei der Berechnung der Nickelmenge aus den beobachteten Intensitätsänderungen muss man den Einfluss des Mehls und des Celluloids der Küvette berücksichtigen, da für so weit auseinander gelegene Linien, wie CuK_α und CuK_β (Wellenlängenunterschied 148 X.E.), die Absorption der leichten Elemente C, N, O der Absorptionskoeffizient nicht konstant ist.

Aus der Zusammensetzung des Mehls und des Celluloids berechnen sich mit JÖNSSONS Tabellen die folgenden Absorptionskoeffizienten für die Kupfer-K-Linien:

	α_2 : 1541·16	α_1 : 1537·26	β_1 : 1389·33
Mehl	9·20	9·10	6·67
Celluloid . .	9·72	9·67	7·07

[1]) LINDH, loc. cit. [2]) LINDSAY, loc. cit.

Tabelle 11.

Eingewogene Menge mg/cm²	Film Nr.	Intensitätsverhältnis mit Substanz im Strahlenwege J_1			Intensitätsverhältnis ohne Substanz im Strahlenwege J_{01}		
		$\frac{\beta_1}{\alpha_1}\cdot 100$	$\frac{\beta_1}{\alpha_2}\cdot 100$	$\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\cdot 100$	$\frac{\beta_1}{\alpha_1}\cdot 100$	$\frac{\beta_1}{\alpha_2}\cdot 100$	$\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\cdot 100$
2·052 *Ni* . .	165	31·05	61·38	49·43	31·12	59·98	51·88
	166	22·80	53·95	43·95	21·33	49·43	43·15
	167	23·50	52·24	44·98	24·15	52·97	45·60
11·12 *Ni* . .	168	3·94	8·51	46·24	22·91	46·13	49·66
2·293 *Ni* . .	169	23·77	53·46	44·46	25·35	49·09	50·70
2·293 *Ni* . .	171	20·65	41·69	49·55	18·45	34·99	52·72
5·780 *Ni* . .	172	12·27	24·66	49·77	19·77	40·27	49·09
135·8 Mehl .	173	27·99	59·16	47·32	18·37	36·14	50·82
58·0 Cellul.	174	23·07	48·19	47·86	16.87	36·56	46·13
Mittel aus 171—174					18·36	36·99	49·69

Die von dem Mehl und Celluloid durch die Absorption verursachte Veränderung der Intensitätsverhältnisse des Kupferspektrums ist mit der Absorptionsgleichung [vgl. Gleichung (3)]

$$\frac{J_1}{J_{01}} = e^{(a_2 - a_1)\,m}$$

berechnet und mit den beobachteten Intensitätsverhältnissen in Tabelle 12 zusammengestellt worden. In der letzten Kolonne dieser Tabelle stehen zur Vergleichung die Intensitätsverhältnisse, die erhalten wurden, als sich keine Substanz im Strahlenweg befand.

Die berechneten und beobachteten Werte stimmen gut miteinander überein.

Aus Formel (2) bekommt man die folgende Formel zur Berechnung der Gewichtsmenge des Nickels:

$$m = \frac{2{\cdot}303 \cdot \log \frac{J_{0\beta}}{J_\beta} - (a'_\beta - a'_\alpha)\,m' - (a''_\beta - a''_\alpha)\,m''}{a_\beta - a_\alpha};$$

a ist Absorptionskoeffizient des Nickels, a' der des Mehls und a'' der des Celluloids. Die Indices beziehen sich auf die Linien $CuK\alpha$ und β, und m' und m'' sind die Mengen des Mehls und Celluloids.

Zu dem Nickeloxyd waren 142 cm² Mehl zugesetzt worden. Die Celluloidmenge betrug 58 mg/cm².

Die gefundenen Gewichtsmengen sind sämtlich etwa 30% kleiner als die eingewogenen Mengen. Dabei ist der Einfluss des Mehls und

des Celluloids berücksichtigt. Dass die Gewichtsmengen zu klein gefunden werden, kann durch den Messfehler der Intensitätsmessungen verursacht sein. (Es liegen nur Einzelmessungen vor. Eine Verschiebung der Intensitätsmessungen in entgegengesetzter Richtung innerhalb der gewöhnlich beobachteten Schwankungen der Messungen trägt dem Unterschied zwischen den eingewogenen und gefundenen Mengen Rechnung.)

Tabelle 12.

		$\frac{\beta_1}{\alpha_1} \cdot 100$	$\frac{\beta_1}{\alpha_2} \cdot 100$	Spektrum ohne Substanz $\frac{\beta_1}{\alpha_1} \cdot 100$	Spektrum ohne Substanz $\frac{\beta_1}{\alpha_2} \cdot 100$
58 mg/cm² Celluloid	beobachtet	23·07	48·19	18·36	36·99
	berechnet	21·3	43·0		
136 mg/cm² Mehl . .	beobachtet	27·99	59·16		
	berechnet	29·20	58·60		

Tabelle 13.

Gefundenes *Ni* mg/cm² aus $\frac{\alpha_1}{\beta_1}$	Gefundenes *Ni* mg/cm² aus $\frac{\alpha_2}{\beta_1}$	Mittel	Eingewogenes *Ni* mg/cm²	Abweichung in Prozent
1·495	1·49	1·493	2·293	÷ 26·3
3·55	3·55	3·55	5·78	÷ 38·6
8·01	7·75	7·88	11·12	÷ 30·3

Indessen ist, wie man aus Tabelle 12 sieht, die Veränderung der Intensitätsverhältnisse durch das Mehl und das Celluloid, die praktisch nur aus leichten Elementen bestehen, von derselben Grössenordnung wie die Veränderung durch das Nickel allein. Die Analyse von Nickelmengen, die grösser als etwa 11 mg/cm² sind, ist mit dem Linienpaare $CuK_\alpha - CuK_\beta$ nicht durchführbar, da bei 11 mg/cm² *Ni* das Intensitätsverhältnis der Linien schon auf $\frac{100}{3{\cdot}9}$ gesunken und die Bestimmung von solchen kleinen Intensitätsverhältnissen besonders ungenau ist.

Man sieht also, dass die Analyse von Nickel mittels Absorption von weit auseinander gelegenen Linien schwer durchführbar ist. Ein Spektrum, das für Nickel günstig wäre, ist das *L*-Spektrum des Ytterbiums. Ein Röntgenrohr mit einer Antikathode aus diesem Element war aber zur Zeit nicht erhältlich.

Ausser diesen Anwendungen des geschilderten Analysenverfahrens wurde auch eine Analyse von Hafnium in Zirkonoxyd versucht. Die *L*-Absorptionskante des Hafniums hat die Wellenlänge 1293 X.E. und liegt zwischen den Wolfram-*L*-Linien β_4 und β_1. Da aber eine chemische Analyse der Ausgangssubstanz noch nicht vorlag und deshalb hinsichtlich der gefundenen Gewichtsmengen keine Kontrolle möglich war, so sollen sie nicht wiedergegeben werden.

Zusammenfassung.

Es wurde eine neue Analysenmethode entwickelt, die auf der Absorption der Röntgen-Linienspektren beruht. Es folgt eine Beschreibung eines photographisch-photometrischen Verfahrens zur Intensitätsmessung von Röntgenstrahlen. Die Analysenmethode wird auf die Analyse von Zink und Nickel angewandt.

Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Göttingen angefertigt. Die Arbeit wurde ermöglicht durch die grosszügige Bewilligung von Geldmitteln der folgenden drei norwegischen Institutionen: Universitetets Jubilaeumsfond, Statens Videnskapelige Forskningsfond, Fridtjof Nansens Fond, wofür ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte. Es ist mir eine Freude, Herrn Prof. Goldschmidt für die Bereitstellung des Institutsmaterials und für sein förderndes Interesse bei der Ausführung der Arbeit danken zu dürfen.

Göttingen, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität.
Oktober 1930.

Die Dissoziation der Mercurihalogenide.

Von

H. Braune und **S. Knoke.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 12. 30.)

1. Die Dissoziation von HgJ_2-, $HgBr_2$- und $HgCl_2$-Dampf wurde in einem grösseren Temperaturintervall gemessen.

2. Die aus den Gleichgewichtsmessungen folgenden Bildungswärmen wurden mit den calorimetrisch gefundenen verglichen und in guter Übereinstimmung gefunden.

3. Aus dem Vergleich der Messungen mit der theoretischen Berechnung der Gleichgewichte folgt die Grösse der Trägheitsmomente der Halogenide. Unter Zugrundelegung bestimmter Annahmen über die spezifischen Wärmen ergeben sich Werte, die für HgJ_2, $HgBr_2$ und $HgCl_2$ im Verhältnis 1 : 0·48 : 0·22 stehen, in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden aus gaskinetischen Daten abschätzbaren Zahlen.

Im folgenden wird über eine Reihe von Versuchen zur möglichst genauen Bestimmung der Dissoziation von HgJ_2-, $HgBr_2$- und $HgCl_2$-Dampf berichtet.

Bei Beginn der experimentellen Arbeiten lag lediglich eine mehr qualitative Angabe von Troost[1]) vor, wonach HgJ_2-Dampf bei 650° C und 750 mm zu etwa ein Fünftel dissoziiert ist. Inzwischen ist eine Arbeit von Rinse[2]) erschienen, in der neben recht exakten Dampfdruckmessungen auch Untersuchungen über das Gleichgewicht

$$Hg + J_2 \rightleftarrows HgJ_2$$

mitgeteilt werden. Rinse hat bei drei verschiedenen Versuchstemperaturen je fünf K_p-Bestimmungen ausgeführt und gemittelt. Die geringe Zahl und die anscheinend mässige Präzision der so erhaltenen Werte (vgl. Fig. 3) ermöglichen keine exakte Aussage über Gleichgewichtslage, Temperaturabhängigkeit und Wärmetönung der Reaktion.

Über $HgCl_2$ hat I. Wyneken[3]) in einer Arbeit über optische Messung kleiner Dissoziationsgrade von Metallsalzen einige Daten mitgeteilt, doch differieren diese Angaben um mehrere Zehnerpotenzen gegen die Näherungswerte, die sich aus dem Nernstschen Theorem

---

1) Troost, C. r. **98**, 807. 1884. 2) Rinse, Rec. Trav. chim. **47**, 33. 1928.
3) Wyneken, Z. physikal. Ch. **136**, 146. 1928.

ergeben. Die Verfasserin weist in einer Berichtigung[1]) selbst darauf hin, dass den Werten keine quantitative Bedeutung zukommt, da die Messungen anscheinend durch geringe Mengen Mercurochlorid gestört waren.

Über $HgBr_2$ sind nach wie vor keine Untersuchungen bekannt geworden.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten wurde eine bestimmte Substanzmenge in einer evakuierten Quarzbirne von bekanntem Volumen verdampft und bei verschiedenen Temperaturen die dazugehörigen Drucke gemessen. Aus den bei tiefen Temperaturen ermittelten Druckwerten lässt sich die Molzahl bestimmen. Für die höheren Versuchstemperaturen lassen sich dann die bei Ausbleiben der Dissoziation gastheoretisch zu erwartenden Drucke errechnen. Aus der Differenz dieser Zahlen und der gemessenen Drucke lassen sich die Konstanten K_p für die betreffenden Temperaturen ermitteln, wobei man jedoch die Dissoziation des Halogens nach $Hal_2 \rightleftarrows 2Hal$ berücksichtigen muss.

Die verwendete Apparatur war im wesentlichen die gleiche, wie wir sie bereits bei einer früheren Gelegenheit[2]) benutzt haben, so dass hier nur Änderungen gegen die frühere Anordnung erwähnt werden mögen. Aus dem Ergebnis der ersten orientierenden Messungen an HgJ_2, die in der erwähnten Anordnung mit Al-Blockofen ausgeführt wurden, ergab sich die Notwendigkeit, selbst für dieses am leichtesten dissoziierende Salz die Versuchstemperaturen bis etwa 900° C zu steigern.

Die zu den Druckmessungen verwendete Quarzspirale darf jedoch nach den vorliegenden Institutserfahrungen nicht über 500° bis 600° erhitzt werden, wenn man nicht Gefahr laufen will, durch die bei diesen Temperaturen eintretenden Änderungen in den elastischen

---

[1]) Wyneken, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 78. 1929.

[2]) Braune und Knoke, Z. physikal. Ch. **135**, 49. 1928. An diese Arbeit haben die Herren A. Smits und de Lange (J. chem. Soc. London **1928**, 2944) einige kritische Bemerkungen angeknüpft. In ihrer Abhandlung bestätigen sie tatsächlich mit allerdings wesentlich geringerem Genauigkeitsgrad unsere Resultate, nachdem Herr Smits vor Erscheinen unserer Arbeit („The solution of the Ammonium Chloride Problem", Rec. Trav. chim. **46**, 445. 1927) die Exaktheit der Ergebnisse von A. Smith und Mitarbeitern, die partielle Dissoziation des Salmiakdampfes gefunden hatten, ausdrücklich hervorgehoben hatte. Angesichts dieser Sachlage verzichten wir darauf, auf die gänzlich abwegigen kritischen Bemerkungen der Herren näher einzugehen, sondern überlassen es dem Leser, sich selbst ein Urteil zu bilden.

Eigenschaften des Quarzes gefälschte Resultate zu erhalten. Daher musste auf die früher angewendete, sehr bequeme Anordnung von Quarzbirne und -spirale in einem Ofenraum verzichtet, und die Spirale in einem besonderen Ofen untergebracht werden. Doch sollte die vertikale Aufstellung von Ofen und Gefäss beibehalten werden, da sich dies früher wegen des Fortfalls von besonderen Kapillarenheizungen usw. besonders bewährt hatte. Die verwendete Apparatur ist in Fig. 1 dargestellt. (*O*) ist ein *Cu*-Block von 70 cm Länge und 65 mm Bohrung, der analog dem früheren *Al*-Blockofen montiert und ebenfalls verschiebbar aufgehängt war.

Der Ofen für das Spiralmanometer bestand aus einem Eisenrohr von ebenfalls 65 mm Durchmesser mit Heizwicklung (eingesetzt in einen Eisenmantel von etwas kleinerem Durchmesser als der des *Cu*-Blocks) und war an den Führungsschienen des *Cu*-Blockofens befestigt. Beim Herunterziehen des *Cu*-Ofens fassten dessen untere zylindrische Flansche über den Oberrand des Eisenrohrofens, so dass für den Versuch beide Öfen gleichsam zu einem verbunden wurden. Auf diese Weise wurde eine Sonderheizung für Kapillaren und Substanzrohr vermieden.

Fig. 1.

Die örtliche Temperaturkonstanz liess zunächst infolge der starken Wärmeableitung nach dem kälteren unteren Ofen zu wünschen übrig; selbst in der Mitte des Blocks war auf eine Länge von 15 bis 20 cm (Länge der Quarzbirne) nach unten ein Temperaturabfall von mehreren Grad festzustellen. Doch liess sich dies recht befriedigend dadurch ausgleichen, dass eine auf den unteren Ofen gelegte „Tellerheizung“ (*T*), eine mit Heizdraht umwickelte Platte aus Asbestschiefer, stark geheizt wurde.

Entlang der Quarzbirne konnten so die Temperaturunterschiede auf maximal 1·2°, die Differenz gegen das Mittel also auf ±0·6° beschränkt werden.

Durch den starken Wärmezufluss von *Cu*-Block und Tellerheizung bei hohen Versuchstemperaturen entstand im Manometerofen ein be-

trächtlicher Temperaturabfall nach unten. Zum Ausgleich wurde um das untere Ende des Heizrohres noch eine Hilfsheizung (H) montiert, das obere Ende dagegen durch Entfernen von Isoliermaterial freigelegt. Quarzmantel (M) und Spiralmanometer (S) wurden gegen direkte Wärmeeinstrahlung dadurch geschützt, dass die obere Öffnung des Heizrohres mit Asbestwolle zugestopft wurde.

Die zeitlichen Temperaturschwankungen waren verhältnismässig klein. Immerhin musste während der eigentlichen Versuche der Heizstrom einem Umformeraggregat entnommen werden, wenn bei den Messungen die ohnehin schon zahlreichen Manipulationen nicht durch häufiges Nachregulieren noch vermehrt werden sollten.

Bei dem beschriebenen Ofenaufbau musste das Quarzgefäss so hoch gesetzt werden, dass sich seine Unterkante etwa 45 cm über dem Spiralmanometer befand. Die Kapillarverbindung vermochte allein

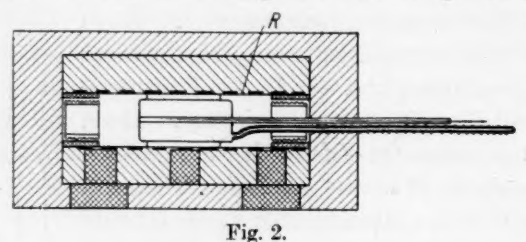


Fig. 2.

die Quarzbirne nicht sicher zu tragen und musste durch zwei Quarzstäbe ergänzt werden, die an Birne und Quarzmantel angeschmolzen wurden.

Zum Schutze des Quarzes gegen abfallendes Kupferoxyd der Ofenwand, dessen Bildung sich auch durch Einleiten von Kohlensäure nicht ganz vermeiden liess, wurde aus Feingoldfolie ein einseitig geschlossener Zylinder angefertigt und über die Quarzbirne geschoben. Kapillare und Stäbe wurden durch Platinfolie geschützt.

Mit der vorstehend beschriebenen Anordnung wurden alle Messungen an HgJ_2 und eine Versuchsreihe mit $HgBr_2$ (Nr. 3, Tabelle 5) ausgeführt.

Da der Cu-Ofen bei höheren Temperaturen leicht durchbrannte und die Messungen an $HgCl_2$ ohnehin noch wesentlich höhere Temperaturen verlangten, wurde später für die Beheizung der Quarzbirne ein Marquardt-Rohr mit Pt-Folie als Heizwicklung verwendet.

Das Schema dieser zweiten horizontalen Anordnung ist aus Fig. 2 zu ersehen. Das Heizrohr (R) lag in einem Kasten ($40 \times 20 \times 20$ cm)

auf Isoliersteinen und war ausserdem an den Stirnwänden des Kastens in Ringe aus Asbestschiefer eingelassen. Als Isoliermasse diente auch hier *MgO*. Dieser Ofen wurde dann in einen grösseren Kasten aus *Al*-Blech ($53 \times 25 \times 25$ cm) eingesetzt, so dass das Heizrohr überall von einer Magnesiaschicht von mindestens 6 cm Dicke umgeben war. Zum Ausgleich des Temperaturabfalls wurde an beiden Enden des Heizrohres je eine *Pt*-Drahtwicklung in einer genau eingepassten Buchse aus „Rheostit"[1]) eingeführt. Der *Pt*-Draht war auf einen Zylinder aus „Magnesolit Q 5" mit eingeschnittenem Gewinde[1]) aufgewickelt.

Die Quarzbirne wurde in dem Heizrohr durch kleine Quarzfüsse konzentrisch gehalten, die an beiden Seiten angesetzt und zum Schutz gegen das Festbacken an der heissen Ofenwand in *Pt*-Folie eingehüllt waren. Die Verbindungskapillare zum Spiralmanometer, das in dem alten Ofen blieb, wurde mit Hilfe einer Chronindrahtwicklung, die T-Stücke für Pumpenleitung und Substanzrohr durch darübergeschobene Öfchen elektrisch geheizt. An der Eintrittsstelle in das Heizrohr war die Kapillare durch Umwickeln von Platinfolie gegen die Magnesia geschützt.

Die Temperaturdifferenz entlang des Reaktionsgefässes konnte nach einigem Probieren auf etwa $\pm 0{\cdot}8°$ reduziert werden. Bei der geringen Wärmekapazität des Ofens waren allerdings die zeitlichen Temperaturschwankungen merklich grösser als beim *Cu*-Block. Für $^1/_4$ Stunde — also die Dauer einer Messung — liess sich der Ofen aber doch auf etwa $0{\cdot}5°$ konstant halten.

Dass die mit dieser Anordnung erhaltenen Resultate ausgezeichnet mit denen bei Verwendung des *Cu*-Blocks ermittelten übereinstimmen, geht aus dem Vergleich der Messungen an $HgBr_2$ hervor (siehe Fig. 3), von denen die Versuchsreihe 3 (Tabelle 5) mit dem *Cu*-Block, die Reihen 4 und 5 (Tabelle 6 und 7) mit dem *Pt*-Ofen ausgeführt wurden. Doch lässt sich auch sicher erkennen, dass die mit Hilfe des *Pt*-Ofens gemessenen Versuchsreihen im Gebiet kleiner Dissoziationsgrade, wo kleine Versuchsfehler prozentisch grosse Abweichungen in K_p ergeben, etwas mehr streuen, was wohl auf Temperaturschwankungen während der Messungen zurückzuführen ist.

Bruchgefahr und Störungen durch Erschütterungen waren bei dieser Anordnung nicht so gross wie vorher, die Anheiz- und Abkühlungszeiten waren wesentlich kürzer, die Handhabung war im ganzen etwas einfacher.

---

[1]) Geliefert von der Steatit-Magnesia-AG., Berlin-Pankow.

Zur Temperaturmessung im Reaktionsgefäss diente ein *Pt/Pt-Rh*-Thermoelement mit grosser Schenkellänge. Die Messung der Thermokraft geschah mit einem Kompensationsapparat nach FEUSSNER mit *Cd*-Normalelement als Vergleichs-EMK und einem Spiegelgalvanometer mit Fernrohrablesung als Nullinstrument. Das Element wurde mit den Fixpunkten von Naphthalin, Zink, Antimon und Gold geeicht. Zur weiteren Kontrolle wurde die Apparatur mit reinstem getrocknetem Stickstoff gefüllt und als Gasthermometer benutzt. Wie Tabelle 1 zeigt, waren die aus den Druckmessungen ermittelten Temperaturen in guter Übereinstimmung mit den nach den Eichwerten berechneten.

Tabelle 1.

t^0 (gef.)	t^0 (ber.)	Differenz
435·5	435·8	− 0·8
627·9	628·0	− 0·1
670·8	670·3	+ 0·5
813·9	814·2	− 0·3
898·6	898·4	+ 0·2

Die Temperaturen über dem Goldschmelzpunkt mussten durch weitere Eichungen festgelegt werden. Es wurde darauf verzichtet, einen neuen Fixpunkt (etwa Palladiumschmelzpunkt) zur Eichung zu verwenden, vielmehr wurde auch hierzu die Anordnung mit *Pt*-Ofen als Stickstoffthermometer benutzt und die aus den Druckmessungen errechneten Temperaturen mit denjenigen verglichen, die sich durch Extrapolation der durch die Fixpunkteichung ermittelten Gleichung errechnen. Dabei wurden zwei Druckmessungen nahe beim Goldschmelzpunkt den Messungen bei höheren Temperaturen als Eichwerte zugrunde gelegt. Tabelle 2 zeigt, dass die Abweichungen noch innerhalb der Fehlergrenzen der Temperaturskala liegen; immerhin wurden sie berücksichtigt.

Tabelle 2.

t^0 (gef.)	t^0 (ber.)	Differenz
1135·0	1134·3	− 0·7
1135·1	1134·4	− 0·8
1201·9	1202·9	− 1·0

Alle übrigen Temperaturmessungen (Spirale, bei der zweiten Anordnung auch Kapillaren und Öfchen für T-Stücke) erforderten keine allzu grosse Präzision und wurden mit Silber-Konstantanelementen

und einem Millivoltmeter ausgeführt, auf das durch Wippen jedes Element einzeln geschaltet werden konnte. Das für die Messung der Spiralentemperatur verwendete Thermoelement war mit Naphthalin, Blei und Zink geeicht. Die anderen waren von derselben Drahtlieferung und durften ohne merklichen Fehler als gleich angesehen werden, um so mehr, als die Temperatur des schädlichen Raumes nur auf einige Grad genau definiert sein braucht. Die Thermoelemente wurden bei den Kapillaren fest in die Heizwicklung eingebaut, bei den Zusatzöfchen lose eingeschoben.

Das Volumen der Quarzbirne und der Spirale wurde durch Auswägen mit luftfreiem Wasser von definierter Temperatur (Thermostat), das der Kapillaren und des Substanzröhrchens rechnerisch ermittelt. Für die Rechnungen wurde die Temperaturausdehnung der Quarzbirne berücksichtigt.

Der Fehler in der Angabe des Gesamtvolumens ist sicher kleiner als $\pm 0{\cdot}1$ cm³ oder (bei etwa 300 cm³) kleiner als $\pm 0{\cdot}03$%.

Unkontrollierbare elastische Volumenänderungen von messbarer Grösse kommen nach Versuchen von STARCK und BODENSTEIN[1]) auch bei Hochvakuum und bei hohen Temperaturen nicht in Frage. Im Gegenteil nimmt, wie BODENSTEIN mitteilt, die Widerstandsfähigkeit des Quarzes gegen elastische Formänderungen „mit steigender Temperatur zu, um dann schliesslich bei höherer Temperatur einem Weichwerden des Quarzes Platz zu machen, das einmal zur vollkommenen Zusammenquetschung einer zuerst verwendeten Birne bei 1300° geführt hat".

Es mag hier erwähnt werden, dass bei der Vorbereitung einer der letzten Versuchsreihen dieser Arbeit einmal die Quarzbirne durch ein Versehen in der Schaltung der Thermoelemente etwa $^1/_4$ Stunde auf 1300° bei Hochvakuum erhitzt wurde. Die dadurch bewirkte Volumenänderung betrug nur 1 cm³. Bei 1100° konnte auch nach stundenlangem Erhitzen im Hochvakuum keine Volumenänderung festgestellt werden; die Entgasung des Quarzgefässes wurde deshalb im *Pt*-Ofen immer bei 1100° vorgenommen.

Die Substanzmenge wurde durchweg nicht gravimetrisch, sondern durch Druckmessungen bei solchen Versuchstemperaturen bestimmt, wo noch keine messbare Dissoziation stattfand. Als Substanzen wurden reinste Kahlbaum-Präparate verwendet. Zur Vorbereitung einer Mess-

---

[1]) STARCK und BODENSTEIN, Z. Elektrochem. **16**, 964. 1910.

reihe wurden alle Teile der Apparatur soweit hergerichtet, dass nur noch das Substanzröhrchen anzuschmelzen blieb. Das Röhrchen wurde dann mit einer roh abgewogenen Substanzmenge beschickt, an das betreffende T-Stück angesetzt und an zwei Stellen kapillar verengt. Dadurch entstand eine Kugel etwa von dem Durchmesser der lichten Rohrweite (5 mm), was die Möglichkeit gab, kleine Substanzmengen zu entnehmen, ohne die Apparatur öffnen zu müssen.

Nachdem das Substanzröhrchen oberhalb der ersten Verengung gründlich ausgeglüht war, wurde die Substanz langsam herüberdestilliert und dann der untere Teil an der Verengung abgeschmolzen. Danach wurde das Ausglühen der Birne (900° im *Cu*-Ofen, 1100° im *Pt*-Ofen) noch etwa 4 bis 6 Stunden fortgesetzt, bis das MacLeod-Manometer bei abgestellter Pumpe innerhalb 5 bis 10 Minuten keine merkliche Druckzunahme mehr zeigte. Dann wurde die Pumpenleitung bei (*P*) abgeschmolzen und der *Cu*-Ofen heruntergezogen und abgedichtet bzw. (beim *Pt*-Ofen) die elektrischen Öfchen über die T-Stücke geschoben. Nach Prüfung der Korrektion wurde die Substanz verdampft und mit den Messungen begonnen. Das Temperaturgefälle entlang der Quarzbirne wurde bei jedem Versuch durch Verschieben des Thermoelements ausgemessen.

Die Messungen bei tiefen Temperaturen zur Bestimmung der Substanzmenge wurden vor und nach dem Versuch gemacht, die Übereinstimmung der sich aus ihnen errechnenden Molzahlen gab eine Gewähr dafür, dass während des Versuchs kein Fremdgas von den Wänden abgegeben worden war. Eine weitere Kontrolle war die Übereinstimmung der bei auf- und absteigenden Temperaturen gemachten K_p-Messungen.

Das Spiralmanometer wurde während der Versuche auf etwa 400° gehalten, bei der zweiten Anordnung auch die Kapillaren und T-Stückheizungen.

Besondere Aufmerksamkeit wurde darauf verwendet, dass während der Messung die Temperatur konstant blieb. Traten während der Druckablesungen, von denen bei jeder Temperatur mindestens drei gemacht wurden, grössere Schwankungen als 0·3° auf, so wurden die betreffenden Zahlen verworfen.

Die Versuche an $HgCl_2$, die bis 1200° ausgedehnt wurden, erforderten insofern eine etwas andere Vorbereitung, als zum Schutz der Quarzbirne gegen Volumenänderungen ein Entgasen im Hochvakuum bei 1200° unterbleiben musste, andererseits aber auch ein

extrem langes Erhitzen der Birne auf 1100° nicht ganz die Gasabgabe von den Gefässwänden bei höheren Versuchstemperaturen verhindern konnte. Die Anwesenheit kleiner Mengen Fremdgas stört jedoch nicht merklich, wenn sein Partialdruck bei einer bestimmten Temperatur genau bekannt und relativ zum Gesamtdruck klein ist. Wichtig ist nur, dass sich die Gasmenge **während** des Versuchs nicht mehr ändert. Danach ergab sich folgende Arbeitsweise: Die Einwaage wurde so bemessen, dass der Gesamtdruck bei 1200° möglichst genau 1 Atm. gleichkam. Damit war die Gefässwand bei den hohen Versuchstemperaturen vor grösseren Druckdifferenzen geschützt und die Gefahr einer Volumenänderung praktisch ausgeschlossen. Zur Kontrolle wurde nach Abschluss dieser Versuche das Volumen nochmals bestimmt und innerhalb der Fehlergrenze unverändert gefunden. Nach Einbringen der Substanz (siehe oben) wurde die Apparatur noch einige Stunden ausgepumpt, wobei die Quarzbirne auf 1100° erhitzt war, und dann von der Pumpenleitung abgeschmolzen. Anschliessend wurden bei tiefen Temperaturen einige Bestimmungen der Molmenge ausgeführt. Man erhält dabei die wahre Molmenge ohne Anwesenheit von Fremdgas. Dann wurde das Reaktionsgefäss 1 bis 2 Stunden auf 1200° erhitzt, wobei der Gesamtdruck der Substanz etwa 1 Atm. erreichte.

Die nunmehr bei niedriger Temperatur vorgenommene Bestimmung der Molmenge des Gesamtgases ergab in der Differenz gegen die vorher bestimmte sehr genau die Menge des bei 1200° abgegebenen Fremdgases. Es folgten nun die eigentlichen Messungen, nach denen man sich natürlich durch erneute Bestimmung der Molmenge davon überzeugen musste, dass während der Versuche selbst keine weitere Zunahme an Fremdgas eingetreten war. Die Entfernung der Substanz nach den Versuchen geschah durch Auspumpen und Erhitzen der ganzen Apparatur.

Die nach Abzug der „Korrektion“ auf 0° und 45° Breite korrigierten Druckmessungen sind in den Tabellen unter P_{gem} angeführt.

Auswertung der Ergebnisse.

Die Ermittlung der wahren Molmenge (n) aus den gemessenen Zahlen geschieht zweckmässig in der Weise, dass man die Teilmengen in der Birne (n_B) und im schädlichen Raum (n_S) gesondert ausrechnet und addiert. Ist

T_B = die absolute Temperatur der Quarzbirne,
v_B = das Volumen der Quarzbirne (in Kubikzentimeter),
T_S = die absolute Temperatur des schädlichen Raumes,
v_S = das Volumen des schädlichen Raumes (in Kubikzentimeter),
P_{gem} = der Druck (in Atmosphären),
R = Gaskonstante in Literatmosphären,

so ist:

$$n_B = \frac{P_{gem} \cdot v_B}{R \cdot T_B} \text{ Millimole} \tag{1}$$

$$n_S = \frac{P_{gem} \cdot v_S}{R \cdot T_S} \text{ Millimole,} \tag{2}$$

also die Gesamtfüllung an undissoziiertem Halogenid für Birne und schädlichen Raum:

$$n = n_B + n_S. \tag{3}$$

Wenn die so ermittelten Zahlen für (n) bei einer Versuchsreihe über ein grösseres Temperaturintervall übereinstimmen, ist das Ausbleiben von Dissoziation bewiesen und man kann das Mittel $(\bar{n})$ der weiteren Berechnung zugrunde legen.

Die oben angegebene Beziehung (2) für die Füllung (n_S) des schädlichen Raumes gilt immer, da dort wegen der niedrigen Temperaturen keine merkliche Dissoziation stattfindet.

Bei einer beliebigen Versuchstemperatur T_B wären also in der Birne vorhanden, wenn keine Dissoziation stattfände:

$$N = \bar{n} - n_S \text{ Millimole} \tag{4}$$

oder ein Druck von

$$P_{theor} = N \frac{R \cdot T_B}{v_B} \text{ Atm.} \tag{5}$$

Die Differenz gegen den tatsächlich vorhandenen Druck

$$\Delta P = P_{gem} - P_{theor}$$

würde ohne weiteres die Gleichgewichtskonstante zu

$$Kp = \frac{(\Delta P)^2}{P_{theor} - \Delta P} \tag{6}$$

ergeben, wenn nicht das Halogen selbst noch zu einem Teil dissoziieren würde. Wie gross dieser Einfluss werden kann, ist aus Fig. 3 ersichtlich, wo für HgJ_2 neben der exakt berechneten Kurve zum Vergleich die K_p-Werte einer Versuchsreihe (Nr. 2, Tabelle 5) ohne Berücksichtigung der Dissoziation $J_2 \rightleftarrows 2J$ eingetragen sind[1]).

[1]) Man sieht auch deutlich, dass die Korrektion wegen $J_2 \rightleftarrows 2J$ auch bei relativ tiefen Versuchstemperaturen nicht vernachlässigt werden darf, wie RINSE

Da die Dissoziation der Halogene nach

$$Hal_2 \rightleftarrows 2\,Hal \qquad (7)$$

für Cl_2 und besonders gut für Br_2 und J_2 bekannt ist, lässt sich die wahre Gleichgewichtskonstante für

$$HgHal_2 \rightleftarrows Hg + Hal_2 \qquad (8)$$

auf Grund folgender Überlegungen ermitteln:

Nach Dalton ist die Summe der Partialdrucke gleich dem Gesamtdruck, also:

$$p_{Hg\,Hal_2} + p_{Hal_2} + p_{Hg} + p_{Hal} = P_{\text{gem}}. \qquad (9)$$

Andererseits muss der nach (5) berechnete Druck P_{theor} numerisch gleich sein der Summe der im Gleichgewicht vorhandenen Drucke von Halogenid und Quecksilber:

$$p_{Hg\,Hal_2} + p_{Hg} = P_{\text{theor}}. \qquad (10)$$

Aus der Gleichgewichtskonstante K_p' der Halogendissoziation:

$$K_p' = \frac{p_{Hal}^2}{p_{Hal_2}}$$

folgt:

$$p_{Hal} = \sqrt{K_p' \cdot p_{Hal_2}}. \qquad (11)$$

Aus Gleichung (7) und (8) ergibt sich:

$$p_{Hg} = p_{Hal_2} + \frac{p_{Hal}}{2} \qquad (12)$$

und bei Einsetzen von (11) in (12):

$$p_{Hg} = p_{Hal_2} + \frac{\sqrt{K_p' \cdot p_{Hal_2}}}{2}. \qquad (13)$$

Es folgt aus (9), (10) und (12):

$$p_{Hal_2} + \sqrt{K_p' \cdot p_{Hal_2}} = P_{\text{gem}} - P_{\text{theor}}. \qquad (14)$$

Bei Einsetzen des so errechneten Wertes für p_{Hal_2} in (13) erhält man p_{Hg} und unter Verwendung dieses Wertes aus (10) $p_{Hg\,Hal_2}$. Damit sind alle Daten zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p_{Hal_2} \cdot p_{Hg}}{p_{Hg\,Hal_2}} \qquad (15)$$

gegeben.

---

annimmt. Das Gleichgewicht $Hg + HgHal_2 = 2\,HgHal$ spielt dagegen praktisch keine Rolle, wie für den Fall des $HgBr_2$ eine Näherungsrechnung mit den von Jung und Ziegler (Z. physikal. Ch. (B) **10**, 86. 1930) gegebenen thermischen Daten zeigt. Für die anderen Quecksilberhalogenide dürften die Verhältnisse ähnlich liegen. Unsere Ergebnisse, die unter Nichtberücksichtigung dieses Gleichgewichts berechnet sind, lassen eine merkliche $HgHal$-Bildung als ausgeschlossen erscheinen.

Die Konstante K_p' für die Halogendissoziation wurde für jede Versuchstemperatur berechnet, und zwar mit den für Jod und Brom von BODENSTEIN[1]), für Chlor von K. WOHL[2]) angegebenen Gleichungen.

Tabelle 3. Versuchsreihe 1. HgJ_2.

$V_B = 328{\cdot}2$ cm³. $V_S = 1{\cdot}3$ cm³. Füllung: 1·4136 Millimole.

Nr.	T_B	T_S	P_{gem}	Millimole	p_{Hg}	p_{J_2}	p_{HgJ_2}	log K_p
1	597·7	690	159·7	1·4116	—	—	—	—
2	630·1	692	168·7	1·4147	—	—	—	—
3	845·4	697	236·2	—	0·0132	0·0126	0·2838	— 3·231
4	870·6	699	246·6	—	0·0178	0·0169	0·2881	— 2·984
5	866·0	697	244·7	—	0·0169	0·0161	0·2872	— 3·023
6	903·0	681	260·7	—	0·0242	0·0228	0·2928	— 2·724
7	943·3	710	283·0	—	0·0383	0·0353	0·2928	— 2·336
8	1017·5	706	332·6	—	0·0726	0·0643	0·2841	— 1·785
9	1055·9	688	364·7	—	0·0969	0·0837	0·2729	— 1·527
10	1103·8	679	411·6	—	0·1331	0·1108	0·2530	— 1·234
11	1134·8	701	446·7	—	0·1605	0·1300	0·2362	— 1·054
12	982·7	697	307·3	—	0·0545	0·0492	0·2902	— 2·035
13	911·6	676	265·6	—	0·0276	0·0258	0·2924	— 2·613
14	614·5	691	164·5	1·4144	—	—	—	—

Tabelle 4. Versuchsreihe 2. HgJ_2.

$V_B = 327{\cdot}9$ cm³. $V_S = 1{\cdot}3$ cm³. Füllung: 0·9104 Millimole.

Nr.	T_B	T_S	P_{gem}	Millimole	p_{Hg}	p_{J_2}	p_{HgJ_2}	log K_p
1	568·6	704	98·1	0·9103	—	—	—	—
2	592·8	704	102·2	0·9099	—	—	—	—
3	601·7	703	103·8	0·9104	—	—	—	—
4	753·4	705	131·8	—	0·0030	0·0029	0·1678	— 4·287
5	806·7	705	143·7	—	0·0065	0·0063	0·1763	— 3·633
6	855·6	705	156·4	—	0·0118	0·0112	0·1819	— 3·138
7	903·9	705	171·7	—	0·0204	0·0189	0·1842	— 2·680
8	951·9	704	190·3	—	0·0325	0·0295	0·1828	— 2·280
9	1000·1	706	213·2	—	0·0491	0·0433	0·1769	— 1·920
10	1045·6	707	239·7	—	0·0696	0·0594	0·1664	— 1·605
11	1092·6	707	272·5	—	0·0954	0·0782	0·1509	— 1·306
12	1138·0	705	308·7	—	0·1235	0·0966	0·1328	— 1·047
13	1172·1	703	340·0	—	0·1475	0·1110	0·1161	— 0·851
14	994·1	702	210·4	—	0·0472	0·0418	0·1774	— 1·954
15	650·3	704	112·2	0·9112	—	—	—	—
16	623·1	703	107·5	0·9108	—	—	—	—
17	590·2	702	102·0	0·9116	—	—	—	—
18	569·2	703	98·0	0·9084	—	—	—	—

[1]) BODENSTEIN, Z. Elektrochem. **22**, 338. 1916. [2]) K. WOHL, Z. physikal. Ch. **118**, 465. 1925.

Tabelle 5. Versuchsreihe 3. $HgBr_2$.

$V_B = 328{\cdot}0$ cm³. $V_S = 1{\cdot}3$ cm³. Füllung: 0·9982 Millimole.

Nr.	T_B	T_S	P_{gem}	Millimole	p_{Hg}	p_{Br_2}	p_{HgBr_2}	log K_p
1	537·4	705	101·7	0·9983	—	—	—	—
2	585·6	705	110·7	0·9975	—	—	—	—
3	634·4	699	120·0	0·9986	—	—	—	—
4	656·1	703	124·0	0·9976	—	—	—	—
5	711·9	703	134·4	0·9975	—	—	—	—
6	912·1	704	173·5	—	0·0023	0·0023	0·2240	— 4·783
7	976·7	699	187·5	—	0·0044	0·0043	0·2378	— 4·104
8	1028·1	705	199·9	—	0·0079	0·0076	0·2470	— 3·617
9	1072·3	705	211·5	—	0·0120	0·0115	0·2537	— 3·265
10	1118·7	705	225·5	—	0·0186	0·0174	0·2585	— 2·903
11	1166·6	705	242·1	—	0·0276	0·0255	0·2611	— 2·569
12	1208·1	710	259·2	—	0·0386	0·0350	0·2603	— 2·284
13	1054·1	707	206·7	—	0·0107	0·0103	0·2505	— 3·391
14	613·4	705	116·2	0·9995	—	—	—	—
15	610·2	704	115·6	0·9995	—	—	—	—
16	564·1	703	106·6	0·9966	—	—	—	—

Tabelle 6. Versuchsreihe 4. $HgBr_2$.

$V_B = 281{\cdot}9$ cm³. $V_S = 2{\cdot}6$ cm³. Füllung: 0·6235 Millimole. $T_S = 685°$.

Nr.	T_B	P_{gem}	Millimole	p_{Hg}	p_{Br_2}	p_{HgBr_2}	log K_p
1	632·5	86·5	0·6240	—	—	—	—
2	670·8	91·7	0·6235	—	—	—	—
3	702·5	95·9	0·6232	—	—	—	—
4	983·9	136·7	—	0·0038	0·0036	0·1723	— 4·101
5	1044·1	147·7	—	0·0074	0·0071	0·1792	— 3·535
6	1111·3	162·1	—	0·0140	0·0131	0·1842	— 3·001
7	1191·1	184·3	—	0·0278	0·0252	0·1842	— 2·419
8	1249·2	204·6	—	0·0422	0·0372	0·1796	— 2·058
9	1307·5	229·5	—	0·0610	0·0518	0·1706	— 1·732
10	1366·4	260·2	—	0·0851	0·0690	0·1562	— 1·425
11	1326·9	238·0	—	0·0672	0·0562	0·1676	— 1·647
12	1284·1	218·9	—	0·0529	0·0456	0·1747	— 1·860
13	1010·3	141·6	—	0·0054	0·0052	0·1752	— 3·790
14	698·4	95·3	0·6230	—	—	—	—

Tabelle 7. Versuchsreihe 5. $HgBr_2$.

$V_B = 281{\cdot}9$ cm³. $V_S = 2{\cdot}57$ cm³. Füllung: 2·0823 Millimole. $T_S = 685°$.

Nr.	T_B	P_{gem}	Millimole	p_{Hg}	p_{Br_2}	p_{HgBr_2}	log K_p
1	641·7	292·8	2·0813	—	—	—	—
2	670·1	305·8	2·0823	—	—	—	—
3	1265·1	645·9	—	0·0904	0·0818	0·6606	— 1·951
4	1370·8	765·0	—	0·1716	0·1475	0·6393	— 1·403
5	1322·3	705·5	—	0·1294	0·1141	0·6542	— 1·646
6	650·8	297·1	2·0825	—	—	—	—
7	673·6	307·3	2·0818	—	—	—	—
8	1331·7	717·0	—	0·1377	0·1209	0·6512	— 1·592
9	1437·4	861·6	—	0·2435	0·2010	0·6041	— 1·091
10	1354·7	744·1	—	0·1564	0·1356	0·6455	— 1·483
11	650·8	297·1	2·0826	—	—	—	—

Tabelle 8. Versuchsreihe 6. $HgCl_2$.

$V_B = 281{\cdot}9$ cm³. $V_S = 2{\cdot}57$ cm³ (für Nr. 1 und 2). $V_S = 2{\cdot}40$ cm³ (ab Nr. 3). **Füllung**: 2·1308 Millimole. $T_S = 685°$.

Nr.	T_B	P_{gem}	Millimole	Gasrest	P_{gem} korr.	p_{Hg}	p_{Cl_2}	p_{HgCl_2}	$\log K_p$
1	652·1	395·8	2·7690	—	—	—	—	—	—
2	687·4	417·1	2·7694	—	—	—	—	—	—
3	677·2	411·9	(2·7757)	1·1	—	—	—	—	—
4	678·5	412·8	(2·7765)	1·1	—	—	—	—	—
5	683·0	320·2	2·1383	1·1	—	—	—	—	—
6	708·2	331·8	2·1379	1·1	—	—	—	—	—
7	676·7	329·8	(2·2235)	13·6	—	—	—	—	—
8	708·1	344·9	(2·2237)	14·2	—	—	—	—	—
9	731·1	356·1	(2·2239)	14·7	—	—	—	—	—
10	1273·6	640·2	—	25·6	614·6	0·0323	0·0316	0·7433	— 2·862
11	1329·4	679·2	—	26·6	652·6	0·0486	0·0471	0·7600	— 2·521
12	1389·6	726·6	—	27·9	698·7	0·0721	0·0692	0·7721	— 2·190
13	1429·0	760·9	—	28·7	732·2	0·0918	0·0873	0·7753	— 1·985
14	1452·2	782·7	—	29·2	753·5	0·1051	0·0995	0·7756	— 1·870
15	1429·1	761·9	—	29·1	732·8	0·0925	0·0880	0·7747	— 1·979
16	1371·0	710·1	—	27·5	682·6	0·0625	0·0601	0·7708	— 2·312
17	739·0	360·0	(2·2245)	14·8	—	—	—	—	—

Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Molmenge des Gesamtgases einschliesslich Fremdgas.

Anmerkung zu Versuchsreihe 6.

Messungen Nr. 1 und 2 wurden nach dem Abschmelzen ohne vorheriges Erhitzen auf hohe Temperaturen ausgeführt, ergeben also die wahre Substanzmenge. Danach wurde eine Versuchsreihe bis 1200° C ausgeführt; die anschliessend ermittelten Werte (Nr. 3 und 4) zeigen, dass erhebliche Gasmengen von den Gefässwänden abgegeben wurden (1·1 mm bei 690° abs.).

Da der Gesamtdruck bei 1200° 1 Atm. überstieg, wurde mit Hilfe der Kugel des Substanzröhrchens eine entsprechende Substanzmenge entnommen. Die Messungen Nr. 5 und 6 geben unter Berücksichtigung des vorher festgestellten Gasrestes die wahre Molmenge. Das Gefäss wurde nun $1^1/_2$ Stunden auf 1200° erhitzt, die anschliessend ausgeführten Messungen Nr. 7, 8 und 9 ergeben in der Differenz gegen Nr. 5 und 6 und unter Berücksichtigung des beim ersten Erhitzen entbundenen Fremdgases einen Gasrest von 14·2 mm bei 708° abs. Für Nr. 10 bis 16 wurde der Druck des Gasrestes hieraus berechnet.

Die Übereinstimmung der aus Nr. 17 ermittelten Molmenge des Gesamtgases mit der nach Nr. 7, 8 und 9 zeigt, dass während des eigentlichen Versuchs kein Fremdgas mehr von den Wänden abgegeben wurde.

Die zwischen den Messungen Nr. 1, 2 und 3, 4 ausgeführte Versuchsreihe wurde selbstverständlich verworfen.

Tabelle 9. Versuchsreihe 7. $HgCl_2$.

$V_B = 280 \cdot 9$ cm³. $V_S = 2 \cdot 57$ cm³. Füllung: 2·1004 Millimole. $T_S = 685°$.

Nr.	T_B	P_{gem}	Millimole	Gas-rest	P_{gem} korr.	p_{Hg}	p_{Cl_2}	p_{HgCl_2}	log K_p
1	678·4	313·4	2·1008	—	—	—	—	—	—
2	710·8	328·1	2·1000	—	—	—	—	—	—
3	694·0	320·7	(2·1019)	0·4	—	—	—	—	—
4	723·8	334·6	(2·1035)	0·5	—	—	—	—	—
5	1284·5	616·5	—	0·8	615·7	0·0365	0·0356	0·7362	— 2·753
6	1336·9	652·6	—	0·8	651·8	0·0525	0·0509	0·7509	— 2·449
7	1398·5	699·8	—	0·8	699·0	0·0772	0·0739	0·7620	— 2·126
8	1443·7	738·8	—	0·9	737·9	0·1006	0·0954	0·7645	— 1·901
9	1479·2	773·0	—	0·9	772·1	0·1232	0·1159	0·7621	— 1·727
10	1430·2	727·0	—	0·9	726·1	0·0935	0·0890	0·7638	— 1·963
11	1369·0	675·7	—	0·8	674·9	0·0635	0·0611	0·7586	— 2·291
12	712·0	329·3	(2·1042)	0·4	—	—	—	—	—

Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Molmenge des Gesamtgases. Zwischen Messung Nr. 2 und 3 wurde die Quarzbirne 1 Stunde lang auf 1200° erhitzt.

Die Tabellen 3 bis 9 enthalten das Zahlenmaterial für die einzelnen Versuchsreihen. Es bedeuten:

V_B = Volumen der Quarzbirne bei Zimmertemperatur,
V_S = Volumen des schädlichen Raumes,
T_B = absolute Temperatur der Quarzbirne,
T_S = absolute Temperatur des schädlichen Raumes,
P_{gem} = Druck in Millimeter Hg (nach Abzug der „Korrektion" und Umrechnung auf 0° C und 45° Breite),
p_{Hg} = Partialdruck des Quecksilbers in Atmosphären,
p_{Hal_2} = Partialdruck des Halogens in Atmosphären,
$p_{Hg\,Hal_2}$ = Partialdruck des Halogenids in Atmosphären.

Tabelle 10. HgJ_2.

$$\log K_p = 5 \cdot 308 - 7223 \cdot \frac{1}{T} \cdot$$

T	log K_p (gef.)	log K_p (ber.)	Differenz
753·4	— 4·287	— 4·279	— 0·008
806·7	— 3·633	— 3·645	+ 0·012
845·4	— 3·231	— 3·236	+ 0·005
855·6	— 3·138	— 3·134	— 0·004
866·0	— 3·023	— 3·032	+ 0·009
870·6	— 2·984	— 2·988	+ 0·004
903·0	— 2·724	— 2·691	— 0·033
903·9	— 2·680	— 2·683	+ 0·003

Tabelle 10 (Fortsetzung).

T	$\log K_p$ (gef.)	$\log K_p$ (ber.)	Differenz
911·6	— 2·613	— 2·615	+ 0·002
943·3	— 2·336	— 2·349	+ 0·013
951·9	— 2·280	— 2·280	± 0·000
982·7	— 2·035	— 2·042	+ 0·007
994·1	— 1·954	— 1·957	+ 0·003
1000·1	— 1·920	— 1·914	— 0·006
1017·5	— 1·785	— 1·791	+ 0·006
1045·6	— 1·605	— 1·600	— 0·005
1055·9	— 1·527	— 1·533	+ 0·006
1092·6	— 1·306	— 1·303	— 0·003
1103·8	— 1·234	— 1·236	+ 0·002
1134·8	— 1·054	— 1·057	+ 0·003
1138·0	— 1·047	— 1·039	— 0·008
1172·1	— 0·851	— 0·854	+ 0·003

Tabelle 11. $HgBr_2$.

$$\log K_p = 5{\cdot}329 - 9225 \cdot \frac{1}{T} \cdot$$

T	$\log K_p$ (gef.)	$\log K_p$ (ber.)	Differenz
912·1	— 4·783	— 4·786	+ 0·003
976·7	— 4·104	— 4·116	+ 0·012
983·9	— 4·101	— 4·047	— 0·054
1010·3	— 3·790	— 3·802	+ 0·012
1028·1	— 3·617	— 3·644	+ 0·027
1044·1	— 3·535	— 3·507	— 0·028
1054·1	— 3·391	— 3·423	+ 0·032
1072·3	— 3·265	— 3·274	+ 0·009
1111·3	— 3·001	— 2·972	— 0·029
1118·7	— 2·903	— 2·917	+ 0·014
1166·6	— 2·569	— 2·579	+ 0·010
1191·1	— 2·419	— 2·416	— 0·003
1208·1	— 2·284	— 2·307	+ 0·023
1249·2	— 2·058	— 2·056	— 0·002
1265·1	— 1·951	— 1·963	+ 0·012
1284·1	— 1·860	— 1·855	— 0·005
1307·5	— 1·732	— 1·727	— 0·005
1322·3	— 1·646	— 1·647	+ 0·001
1326·9	— 1·647	— 1·623	— 0·024
1331·7	— 1·592	— 1·598	+ 0·006
1354·7	— 1·483	— 1·480	— 0·003
1366·4	— 1·425	— 1·423	— 0·002
1370·8	— 1·403	— 1·401	— 0·002
1437·4	— 1·091	— 1·089	— 0·002

Tabelle 12. $HgCl_2$.

$$\log K_p = 5{\cdot}141 - 10176 \cdot \frac{1}{T} \cdot$$

T	$\log K_p$ (gef.)	$\log K_p$ (ber.)	Differenz
1273·6	— 2·862	— 2·849	— 0·013
1284·5	— 2·753	— 2·781	+ 0·028
1329·4	— 2·521	— 2·513	— 0·008
1336·9	— 2·449	— 2·469	+ 0·020
1369·0	— 2·291	— 2·293	+ 0·002
1371·0	— 2·312	— 2·281	— 0·031
1389·6	— 2·190	— 2·182	— 0·008
1398·5	— 2·126	— 2·136	+ 0·010
1429·0	— 1·985	— 1·980	— 0·005
1429·1	— 1·979	— 1·979	± 0·000
1430·2	— 1·963	— 1·974	+ 0·011
1443·7	— 1·901	— 1·908	+ 0·007
1452·2	— 1·870	— 1·866	— 0·004
1479·2	— 1·727	— 1·738	+ 0·011

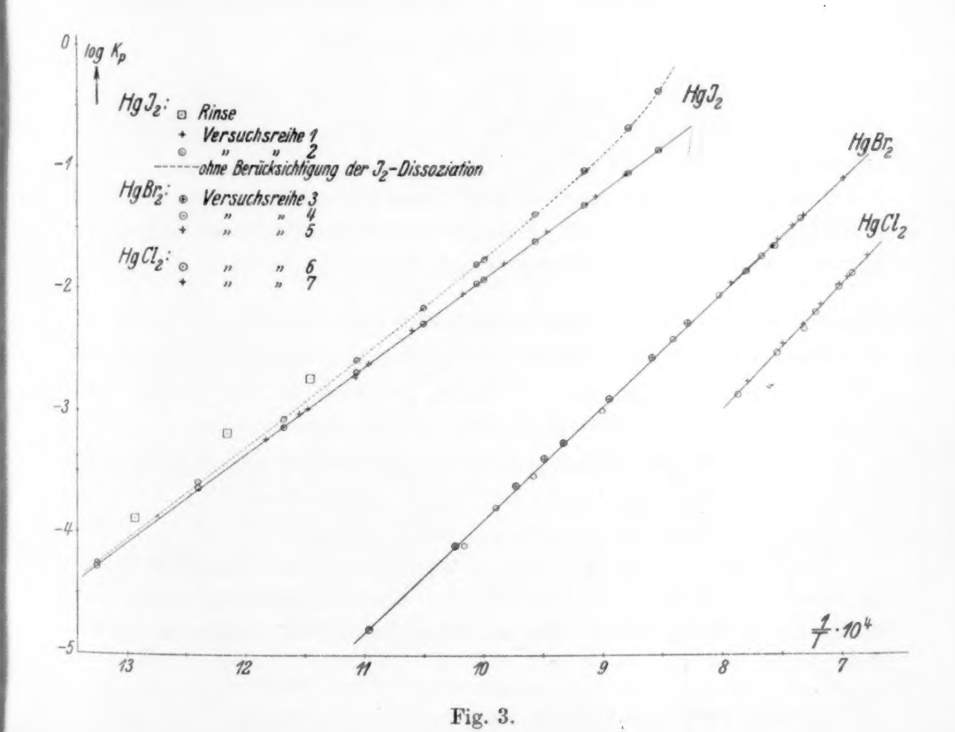


Fig. 3.

Die Werte der einzelnen Versuchsreihen (siehe auch Fig. 3) wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate unter Zugrundelegung der Gleichung

$$\log K_p = A + B \frac{1}{T}$$

ausgeglichen, da die $\log K_p - \frac{1}{T}$-Kurven recht genau einer linearen Funktion entsprechen. Es ergab sich so für

$$HgJ_2: \log K_p = 5\cdot308 - 7223 \cdot \frac{1}{T}$$

$$HgBr_2: \log K_p = 5\cdot329 - 9225 \cdot \frac{1}{T}$$

$$HgCl_2: \log K_p = 5\cdot141 - 10176 \cdot \frac{1}{T} \cdot$$

Daraus folgt als Wärmetönung:

	T	Q
HgJ_2	963	33020
$HgBr_2$	1175	42170
$HgCl_2$	1375	46150

In den Tabellen 10 bis 12 sind die mit den angegebenen Konstanten errechneten $\log K_p$-Werte den gefundenen gegenübergestellt; die Differenz ist nur in wenigen Fällen grösser als 0·03.

Der Fehler in der Angabe der Wärmetönung lässt sich für HgJ_2 und $HgBr_2$ auf ± 300 cal, für $HgCl_2$ entsprechend dem halb so grossen untersuchten Temperaturintervall auf ± 600 cal abschätzen.

Vergleich mit calorimetrischen Daten.

Über die Bildung der Mercurihalogenide aus den Elementen liegen calorimetrische Messungen von THOMSON, NERNST und VARET vor. Unter diesen dürften die von VARET[1]) die genauesten sein:

$$Hg_{(\mathrm{fl})} + J_{2\,(\mathrm{fest})} = HgJ_{2\,(\mathrm{fest,\,rot})} + 25200 \text{ cal.} \quad (16)$$

$$Hg_{(\mathrm{fl})} + Br_{2\,(\mathrm{fl})} = HgBr_{2\,(\mathrm{fest})} + 40600 \text{ cal.} \quad (17)$$

$$Hg_{(\mathrm{fl})} + Cl_{2\,(\mathrm{gas})} = HgCl_{2\,(\mathrm{fest})} + 53300 \text{ cal.} \quad (18)$$

Die Werte gelten für Zimmertemperatur. Zur Umrechnung auf die homogene Gasreaktion braucht man die Verdampfungswärme des festen Jods, des flüssigen Broms und Quecksilbers sowie der festen Halogenide.

---

[1]) VARET, Ann. Chim. (7) 8, 88. 1896.

Für Zimmertemperatur ist die Verdampfungswärme

$$\lambda_{Hg} = 14780 \text{ cal}^{1)}$$
$$\lambda_{J_2} = 14900 \text{ cal}^{1)}$$
$$\lambda_{Br_2} = 7520 \text{ cal}^{2)}.$$

Für die Wärmetönung der Gasreaktion ergibt sich mit den angeführten Daten ($T = 293$):

$$Hg_{(\text{gas})} + J_{2\,(\text{gas})} = HgJ_{2\,(\text{gas})} + 54880 - \lambda_{HgJ_2}. \quad (19)$$

$$Hg_{(\text{gas})} + Br_{2\,(\text{gas})} = HgBr_{2\,(\text{gas})} + 62900 - \lambda_{HgBr_2}. \quad (20)$$

$$Hg_{(\text{gas})} + Cl_{2\,(\text{gas})} = HgBr_{2\,(\text{gas})} + 68080 - \lambda_{HgCl_2}. \quad (21)$$

Die Verdampfungswärmen der Quecksilberhalogenide ergeben sich aus den bei höheren Temperaturen ausgeführten Dampfdruckmessungen. Für HgJ_2 findet Rinse[3])

$$HgJ_2 : \lambda_{\text{fest, gelb}} = 20000 \quad (T = 473).$$

Aus den Versuchen von Johnson[4]) und den praktisch damit identischen Werten von Stelzner und Niederschulte[5]) berechnet sich in guter Übereinstimmung

$$HgJ_2 : \lambda_{\text{fest, gelb}} = 19700 \text{ cal}.$$

Eine Versuchsreihe von Prideaux[6]) ist offenbar mit erheblichen Fehlern behaftet und deshalb nicht berücksichtigt worden. Für $HgBr_2$ folgt aus den Versuchen von Stelzner und Niederschulte

$$HgBr : \lambda_{\text{fest}} = 19100 \text{ cal},$$

aus denen von Johnson

$$\lambda_{\text{fest}} = 19400 \text{ cal (bei } T = 473).$$

Bei $HgCl_2$ wurde die Versuchsreihe von Johnson nicht berücksichtigt, da nur sehr wenige Werte mitgeteilt sind. Die Versuche von Stelzner und Niederschulte ergeben

$$HgCl_2 : \lambda_{\text{fest}} = 19220 \quad (T = 460).$$

Der weiteren Rechnung wurden zugrunde gelegt

$$HgJ_{2\,(\text{fest, gelb})} : \lambda_{473} = 19850 \text{ cal}$$
$$HgBr_{2\,(\text{fest})} : \lambda_{473} = 19250 \text{ cal}$$
$$HgCl_{2\,(\text{fest})} : \lambda_{460} = 19220 \text{ cal}.$$

---

1) Vgl. Nernst, Z. Elektrochem. **22**, 189. 1916. 2) Vgl. Braune, Z. anorg. Ch. **111**, 142. 1920. 3) Rinse, Rec. Trav. chim. **47**, 33. 1928. 4) Johnson, J. Am. chem. Soc. **33**, 777. 1911. 5) Stelzner und Niederschulte, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **7**, 159. 1905. 6) Prideaux, J. chem. Soc. London **97**, 2038. 1910.

Zum Vergleich zwischen den aus dem Gleichgewicht bestimmten Wärmetönungen Q_T und der calorimetrisch bestimmten Q'_{273} muss man sowohl die Verdampfungswärmen der Halogenide als auch Q_T auf Zimmertemperatur umrechnen. Die spezifische Wärme der Halogene ist gegeben durch

$$c_p = \frac{7}{2} R + E(\beta \nu),$$

wenn E eine Einstein-Funktion der spezifischen Wärme für einen Schwingungsfreiheitsgrad bedeutet. Wegen Anharmonizität der Schwingungen wurde im folgenden keine Korrektion angebracht. Die $\beta\nu$-Werte der Halogene sind[1]):

	$\beta\nu$
J_2	304
Br_2	464
Cl_2	781

Für die Quecksilberhalogenide existieren weder Messungen der spezifischen Wärmen, noch sind bisher die Spektren analysiert[2]). Aus Versuchen über das Raman-Spektrum[3]) liess sich der Schluss ziehen, dass alle drei Quecksilberhalogenide wahrscheinlich gestreckten Bau besitzen[4]). Die $\beta\nu$-Werte der symmetrischen Schwingungen sind in Tabelle 13 unter $\beta\nu_1$ angeführt.

Tabelle 13.

	$\beta\nu_1$[5])	$\beta\nu_2$	$\beta\nu_3$	$\beta\nu'_3$
HgJ_2	214	324	93·5	49
$HgBr_2$	294	395	115	59
$HgCl_2$	460	535	155	80

Die Schwingungszahl der asymmetrischen Schwingung $\beta\nu_2$ lässt sich aus der symmetrischen berechnen nach dem Ansatz:

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \sqrt{\frac{M_{HgHal_2}}{M_{Hg}}}. \qquad (22)$$

1) Mecke, Bandenspektra (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie 20, Heft 3. 1929). 2) Vgl. Wieland, Helv. phys. Acta 2, 46. 1929. 3) Vgl. die gleichzeitig in Z. physikal. Ch. (B) erscheinende Abhandlung von H. Braune und G. Engelbrecht. 4) Zur weiteren Prüfung der Frage sind gegenwärtig Messungen über die Dielektrizitätskonstante in Vorbereitung. 5) Die Werte beziehen sich allerdings auf Lösungen; nach den vorliegenden Erfahrungen dürfte der Unterschied nicht bedeutend sein.

Für die dritte Schwingung $\beta\nu_3$, die in einer Bewegung der Halogenatome und des Quecksilbers senkrecht zur Verbindungslinie besteht, lassen sich auf Grund des RAMAN-Spektrums keine Aussagen machen. Man wird wohl annehmen dürfen, dass die Schwingungszahl ν_3 bei allen drei Halogeniden annähernd im gleichen Verhältnis zu dem ν_2 der asymmetrischen Schwingung steht. In den Spalten 4 und 5 der Tabelle 13 stehen die Werte für $\beta\nu_3$, die sich berechnen einmal unter der Annahme, dass das Verhältnis $\frac{\nu_3}{\nu_2}$ denselben Wert (0·29) hat wie beim Kohlensäuremolekül[1]) ($\beta\nu_3$), und zweitens unter der Annahme, dass dieses Verhältnis den Wert 0·15 hat ($\beta\nu_3'$). Der ersten und zweiten Schwingung entspricht je ein Freiheitsgrad, der dritten dagegen zwei.

Es wird dann

$$Q_T - Q_0 = \frac{5}{2} RT + U_{Hal_2} - U_1 - U_2 - 2\,U_3, \tag{23}$$

wobei die Grössen U die EINSTEIN-Funktionen der Energie für Schwingungen des Halogens und der drei Schwingungen des Halogenids bedeuten.

Entsprechend findet man die Verdampfungswärmen der Halogenide bei Zimmertemperatur, wobei $c_{p\,(\text{fest})}$ mit 20 angenommen wurde. Bei HgJ_2 ist noch die Umwandlungswärme von der gelben zur roten Modifikation mit 700 cal zu berücksichtigen[2]). Man erhielt so:

Tabelle 14.

	Q_1	Q_2	Q_{Mittel}	Q_0	Q_1'	Q_2'	Q'_{Mittel}	Q_0'
HgJ_2	33370	33720	33550	33430	33380	33770	33580	33610
$HgBr_2$	42680	43020	42850	42720	42690	43050	42870	42880
$HgCl_2$	47920	47220	47570	47330	47930	47400	47670	47560

Es bedeuten Q_1 Wärmetönung der homogenen Gasreaktion bei 293° auf Grund der thermochemischen Daten, Q_2 dieselbe auf Grund der Gleichgewichtsmessungen, beide berechnet mit $\beta\nu_3 = 0{\cdot}29 \cdot \beta\nu_2$; Q_1' und Q_2' die entsprechenden Grössen, berechnet mit $\beta\nu_3' = 0{\cdot}15 \cdot \beta\nu_2$. Die Übereinstimmung zwischen thermischen und Gleichgewichtswerten ist in beiden Fällen gut; es wurde deshalb jeweils das Mittel aus ihnen genommen und hieraus Q_0 bzw. Q_0' berechnet.

[1]) EUCKEN, Z. Physik 37, 714. 1926. [2]) GUINCHANT, C. r. 145, 68. 1907. Dieser Wert ist mit geringen Abweichungen von BRIDGEMAN (Pr. Am. Acad. 51, 55. 1915) und neuerdings auch von STEINER und JOHNSTON (J. physical Chem. 32, 912. 1928) bestätigt worden.

Die Gleichung für K_p lautet:

$$\left.\begin{aligned}\log K_p = -\frac{Q_0}{4{\cdot}572 \cdot T} + \frac{5}{2}\log T + F_{Hal_2} - F_1 - F_2 - 2F_3 - 1{\cdot}587 \\ + \frac{3}{2}(\log M_{Hg} + \log M_{Hal_2} - \log M_{HgHal_2}) \\ + \log J_{Hal_2} - \log J_{HgHal_2}.\end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Die F bedeuten die Einstein-Funktionen der freien Energie der betreffenden Schwingungen. Die Symmetriezahlen von Halogen und Halogenid heben sich heraus, das Quantengewicht des Quecksilbers, Halogens und Halogenids ist zu Eins angenommen.

Die Gleichung für K_p enthält als Unbekannte das Trägheitsmoment (J) des Halogenids, welches demnach nach Einsetzen der beobachteten Werte von K_p berechnet werden kann. Die Rechnung wurde für die Mitteltemperatur der Beobachtungen durchgeführt. Nach Einsetzen der Zahlenwerte findet man für die Summe (C bzw. C') der temperaturunabhängigen Glieder der Gleichung (24) die Werte[1]):

Tabelle 15.

	C	C'
HgJ_2	+ 0·686	+ 1·280
$HgBr_2$	+ 0·529	+ 1·119
$HgCl_2$	+ 0·043	+ 0·631

C' bezieht sich wieder auf die mit $\beta\nu_3' = 0{\cdot}15 \cdot \beta\nu_2$ berechnete Gleichung.

Um aus diesen Werten die Trägheitsmomente der Halogenide berechnen zu können, muss man noch die Trägheitsmomente der Halogene kennen. Für J_2 und Cl_2 sind dieselben aus den Bandenspektren zu 740 bzw. $114 \cdot 10^{-40}$ bekannt[2]). Für Br_2 wurde es abgeschätzt nach der Gleichung

$$\frac{I_{Br_2}}{I_{J_2}} = \frac{(M\sigma^2)_{Br_2}}{(M\sigma^2)_{J_2}} \quad (25)$$

und

$$\frac{I_{Br_2}}{I_{Cl_2}} = \frac{(M\sigma^2)_{Br_2}}{(M\sigma^2)_{Cl_2}}, \quad (26)$$

---

[1]) Für die praktische Berechnung der Gleichgewichte kann Gleichung (24) nach Einsetzen der Zahlenwerte dienen. Ob man hierbei Q_0, ν_3 und C oder Q_0', ν_3' und C' verwendet, ist in dem Temperaturgebiet unserer Beobachtungen natürlich gleichgültig. Aber selbst für Zimmertemperatur erhält man für log K nur um einige Hundertstel differierende Werte. [2]) Vgl. Mecke, Handb. d. Physik **21**, 547. 1929.

wo die σ^2 die gaskinetischen Durchmesser der Halogenmoleküle bedeuten[1]). Man findet so 325 und 375, im Mittel $350 \cdot 10^{-40}$.

Die Trägheitsmomente der Halogenide, wie sie sich nun unter den beiden Voraussetzungen für $\beta\nu_3$ berechnen, sind in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16.

	I	I'	I''	$\frac{I}{I_{HgJ_2}}$	$\frac{I'}{I'_{HgJ_2}}$	$\frac{I''}{I''_{HgJ_2}}$
HgJ_2	4670	1190	2670	1·00	1·00	1·00
$HgBr_2$	2250	580	1420	0·48	0·49	0·53
$HgCl_2$	1010	260	430	0·22	0·22	0·16

Die unter I und I' angeführten Werte zeigen natürlich recht erhebliche Unterschiede, die Absolutwerte der Trägheitsmomente lassen sich eben nur berechnen, wenn das Verhältnis $\beta\nu_3 : \beta\nu_2$ bekannt ist. Wie aus Spalte 5 und 6 ersichtlich, sind jedoch die Relativwerte (bezogen auf I_{HgJ_2} als Einheit) davon weitgehend unabhängig.

Zum Vergleich sind in der Tabelle noch die Werte für I'' angegeben, die berechnet wurden nach dem Ansatz: $I'' = \frac{2M\sigma^2}{4N}$ (σ = gaskinetische Durchmesser der Halogenidmoleküle, die durch Messungen im hiesigen Institut bekannt sind[1]), welcher natürlich ebenfalls nicht geeignet ist, Absolutwerte zu liefern, in der letzten Spalte sind deshalb wieder die betreffenden Relativwerte angeführt. Die Übereinstimmung der drei letzten Spalten ist so gut, wie nur erwartet werden kann, namentlich in Anbetracht des Umstands, dass der Rechnung die sicher nicht streng erfüllte Voraussetzung zugrunde liegt, dass das Verhältnis $\frac{\nu_3}{\nu_2}$ für alle drei Halogenide den gleichen Wert besitze.

[1]) Vgl. BRAUNE und LINKE, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 195. 1930.

Hannover, Institut f. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.
Dezember 1930.

Die Komplexität des Schwefelsäureanhydrids.

Von

A. Smits.

Nach Versuchen von A. Smits und P. Schoenmaker.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 12. 30.)

Es werden die vom Verfasser seit 1922 erhaltenen Resultate des Studiums der Komplexität von Schwefelsäureanhydrid mitgeteilt. Dieses Studium führte nicht nur zu der Erkenntnis der Existenz von drei festen Phasen α, β und γ, welche zu derselben Flüssigkeit schmelzen, sondern sie zeigte auch, dass in intensiv getrocknetem Zustande zwei dieser drei festen Phasen, nämlich α und γ, ihre Komplexität in ausserordentlich deutlicher Weise zeigen, während die flüssige Phase sich im intensiv getrockneten Zustande auch komplex verhalten kann. Die Bestrahlung mit Röntgenlicht verursachte nicht nur eine Einstellung des inneren Gleichgewichts, sondern auch eine Umwandlung der metastabilen Formen in die stabile Modifikation.

Unter dem Titel „Modifikationen" geben Grau und Roth[1]) eine historische Übersicht, in welcher aber das abnormale Verhalten des Schwefelsäureanhydrids keine Erwähnung findet.

Da SO_3 ein äusserst hygroskopischer Stoff ist, wenn auch nicht in so starkem Masse wie Phosphorpentoxyd, konnte erwartet werden, dass durch vorsichtige Destillation im Hochvakuum ein Destillat von grossem Trocknungsgrad entstehen würde, in dem die Umsetzungen, welche nach der Theorie der Allotropie zwischen den verschiedenen Molekülarten stattfinden, und die inneren Umsetzungen genannt werden, schon sehr merkbar gehemmt sein müssten, so dass bei noch weiterer Trocknung — mittels Phosphorpentoxyd — eine sehr starke Hemmung oder vielleicht sogar ein Stillstand dieser inneren Umsetzungen erreicht werden würde.

Diese Überlegungen veranlassten mich im Jahre 1922, das Studium der Komplexität des Schwefelsäureanhydrids aufzunehmen[2]).

In der Literatur waren einige Angaben zu finden, welche darauf hinwiesen, dass ein Studium in dieser Richtung erfolgreich sein würde. Marignac[3]) konstatierte, dass SO_3 in zwei festen Formen auftritt,

---

[1]) Grau und Roth, Z. anorg. Ch. **188**, 173. 1930. [2]) Ber. Sächs. Ges. **75**, 58. 1923. J. chem. Soc. London **1924**, 2554. **1926**, 1108, 1603. [3]) Marignac, Arch. physiques nat. **22**, 225. 1853. **52**, 236. 1875.

einer eisartigen (α) mit einem Schmelzpunkt von 17°, und einer seiden- oder asbestartigen (β), welche nicht bei Atmosphärendruck schmilzt, aber einen Dampf liefert, aus welchem sich die α-Form kondensieren lässt. SCHULTZE und SELLACK[1]) teilten mit, dass die oberhalb 16° entstandene Flüssigkeit bisweilen weisse Flocken enthält, aus welchen unterhalb 25° feine weisse Nadeln wachsen; dieser Prozess führt zu einer fast vollständigen Kristallisation der Flüssigkeit.

Wurden jene Nadeln in zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, so schmolzen sie in dem Temperaturgebiet von 50° bis 80° und, was das wichtigste war, die Dampfdruckmessungen zeigten, dass der Dampfdruck, der bei 20° anfangs unmerklich war, in 8 Tagen bis zu 30 oder 40 mm *Hg* anstieg. Für diese höherschmelzende Form mit ihren ganz unerwarteten Eigenschaften fanden die genannten Forscher keine Erklärung. WEBER[2]) und REBBS[3]) und später auch BERTHOUD[4]) machten die Annahme, dass die β-Form ein Hydrat sei. So sagt der letzte sehr deutlich, dass nur die α-Form (Schmp. 16·85°) existiert, und dass die β-Form, welche längs einer Temperaturkurve schmilzt, deren Anfangspunkt von der Bereitungsweise abhängt, als ein Hydrat angesehen werden muss. BERTHOUD bemerkt allerdings dazu: „Ce qui est remarquable et tout à fait inattendu, c'est la quantité d'eau extrêment petite (moins que 1 mol. par un million de mol. SO_3), qui entre dans la composition de cette hydrate et qui suffit pour entrainer un changement profond des propriétés.“

Von früheren Forschern wollen wir hier noch ODDO[5]) und SCHENCK[6]) nennen, welche die Resultate von MARIGNAC bestätigten, während der letzte auf Grund von dilatometrischen Messungen bei 35° zu der Annahme einer langsamen, mit Volumenänderung verbundenen Reaktion in der Flüssigkeit kam ($2SO_3 \rightleftarrows (SO_3)_2$). LICHTY[7]) konnte diese Annahme aber nicht bestätigen.

In demselben Jahre, als BERTHOUD seine Resultate publizierte, veröffentlichten LE BLANC und RÜHLE[8]) ihre Untersuchungen über festes und flüssiges Schwefelsäureanhydrid bei Temperaturen bis zu 20°. Sie beobachteten auch die Schmelztemperaturen und kamen zu dem

[1]) SCHULTZE und SELLACK, Bl. Soc. chim. France **14**, 154. 1870. Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**, 215. 1870. [2]) WEBER, Pogg. Ann. **159**, 313. 1867. Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 3187. 1886. [3]) REBBS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 596. 1888. [4]) BERTHOUD, Helv. chim. Acta **5**, 4, 513. 1922. [5]) ODDO, Gazz. **31**, II, 158. 1901. [6]) SCHENCK, Lieb. Ann. **316**, 1. 1901. [7]) LICHTY, J. Am. chem. Soc. **34**, 1440. 1912. [8]) LE BLANC und RÜHLE, Ber. Sächs. Akad. **74**, 106. 1922.

folgenden Schluss: „Wir können nahezu sagen, dass wir zwischen 0° und 20° bei jeder Temperatur beliebige Drucke zwischen 20 und 195 mm erhalten konnten.“

Dessen ungeachtet glaubten sie auf vier Modifikationen schliessen zu können, nämlich: Modifikation A, mit einem Endschmelzpunkt von 95° oder 110°; Modifikation B, mit einem Schmelzpunkt von 31°; Modifikation C, mit einem Schmelzpunkt von 16·8°; während die Modifikation D niedriger als C schmelzen sollte.

Die Modifikation C, welche mit der α-Form der früheren Forscher korrespondiert, konnte leicht erhalten werden; aber die Dampfdrucke der verschiedenen Präparate ergaben grosse Differenzen, so dass eine Dampfdruckkurve nicht gezeichnet werden konnte. Die Substanz, welche sie als Modifikation D betrachteten, zeigte die merkwürdige Eigenschaft, dass ihre Dampfdrucke über denjenigen der unterkühlten Flüssigkeit lagen.

Weiter fanden Le Blanc und Rühle, dass die bei 0° kondensierte Flüssigkeit bei verschiedenen Versuchen verschiedene Dampfdrucke hatte, woraus sie schlossen, dass der Zustand der Flüssigkeit bei gleicher Temperatur bei den verschiedenen Versuchen augenscheinlich nicht identisch war.

Diese Abhandlung erschien, als wir unsere Untersuchungen schon angefangen hatte; sie gab mir die Überzeugung, dass durch Destillation getrocknetes SO_3 sich schon wie ein Gemisch verhalten müsste, und dass dieses Verhalten nach intensiver Trocknung mittels P_2O_5 wahrscheinlich mit vollkommener Klarheit hervortreten würde. Der wichtigste Punkt bei meinen Untersuchungen war die Reinheit des Präparats. Die Firma Kahlbaum hat mir ein sehr reines, SO_2-freies Präparat von SO_3 geliefert, und zwar anfangs in gewöhnlichen Kolben, später in besonderen zu diesem Zweck angefertigten Gefässen, welche ein Diaphragma enthielten[1]). Das SO_3 wurde in Apparaten, die aus Jenaer Apparateglas angefertigt und nach sorgfältiger Reinigung (mit $K_2Cr_2O_7 + HNO_3$) in einem trockenen Sauerstoffstrom bis zum Erweichen des Glases erhitzt worden waren, 1 Monat lang oder noch länger durch sehr reines destilliertes P_2O_5 intensiv getrocknet, und zwar mittels einer besonderen Trocknungsmethode, bei der das SO_3 im Hochvakuum durch ein grosses und weites, mit P_2O_5 gefülltes U-Rohr hin und her destillierte. Die Einzelheiten sind der zitierten Literatur[2]) leicht zu entnehmen.

[1]) J. chem. Soc. London **1926**, 1108. [2]) J. chem. Soc. London **1924**, 2554.

Der Trocknungsapparat, der einige Diaphragmen enthielt, wurde dann an den eigentlichen Dampfspannungsapparat angeschmolzen. Dieser enthielt einen Glasfederindicator, ein Gefäss für P_2O_5 und verschiedene Kondensationsgefässe. Der Apparat wurde dann an das Phosphorpentoxyddestillationsrohr angeschmolzen und darauf in einem sehr trockenen Sauerstoffstrom ausgeglüht, wobei dieser Strom absichtlich durch jedes Rohr und jedes Gefäss geleitet wurde. Nach dieser Manipulation wurde in einem sehr trockenen Sauerstoffstrom P_2O_5 in das hierfür bestimmte Gefäss destilliert und das Destillationsrohr abgeschmolzen. Sodann wurde der Dampfspannungsapparat hoch evakuiert (10^{-6} mm Hg), die Brücke des Glasfederindicators dichtgeschmolzen, das betreffende Diaphragma durchgeschlagen und ein Teil des SO_3 aus dem Trocknungsapparat überdestilliert. Nachdem nun der Dampfdruckapparat abgeschmolzen worden war, konnte zu den Messungen geschritten werden. Obwohl man dies alles aus der ursprünglichen Literatur an Hand der betreffenden Figuren besser verstehen kann, habe ich auf die äusserst sorgfältige Arbeitsmethode, die in meinem Laboratorium ausgearbeitet worden ist, hinweisen wollen, weil die Untersuchungen der Komplexität sogenannter „einfacher" Stoffe die grösste Sorgfalt erfordern. So war es einleuchtend, dass die Dampfdrucke bei diesen Untersuchungen nicht, wie das Le Blanc und Rühle taten, mittels eines Quecksilbermanometers gemessen werden konnten, weil dabei das Quecksilber angegriffen und SO_2 gebildet werden kann. Wir benutzten unsere Glasfederindicatoren, welche gegenüber den von anderen Forschern gebrauchten Glasfedermanometern den Vorteil besitzen, dass bei richtiger Ausführung der Nullpunkt von der Temperatur unabhängig ist.

Nach mühevollen Untersuchungen gelang es uns, das SO_3-Problem zu lösen. Im folgenden will ich unter dem Hinweis auf die erwähnte Literatur die wichtigsten Resultate besprechen.

Wenn man reines schwefelsaures Anhydrid im Hochvakuum sehr vorsichtig destilliert und auf das erhaltene Präparat einige Tage lang die obige Trocknungsmethode mittels P_2O_5 anwendet, so erhält man bei erneuter Destillation dieses weitgehend, aber noch nicht vollständig getrockneten Präparats das eisartige SO_3.

Bei den Dampfdruckmessungen der festen und der flüssigen Phase stellte sich heraus, dass dieses eisartige SO_3 unter sehr langsamer Erwärmung bei 16·8° zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit schmilzt. $T \cdot \ln p$ als Funktion von T dargestellt, ergibt, wie Fig. 1

zeigt, zwei vollkommen gerade Linien, welche sich bei **16·8°** und **158·5** mm *Hg* schneiden. Die Messungen umfassen das Temperaturgebiet von 0° bis 90·2°. Nachdem durch Anwendung der Gleichung

$$T \cdot \ln p = -\frac{Q}{R} + CT$$

auf die Sublimationskurve der Wert von C zu 25·84 gefunden worden war, konnte aus den bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Dampfdrucken der Wert von $\frac{Q_s}{R}$ berechnet werden. Es ergaben sich hierfür **6000 cal**, also $\mathbf{Q_{S \cdot G} = 11900}$ **cal.**

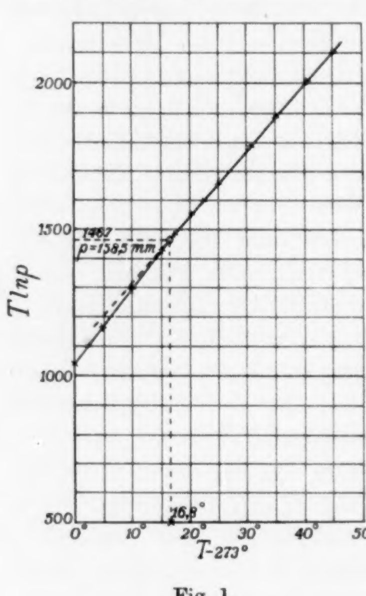


Fig. 1.

Durch Anwendung der obenstehenden Gleichung auf die Dampfdrucklinie der f l ü s s i g e n Phase bis zu 90·2° wurde $C = 22·7$, $\frac{Q_{L \cdot G}}{R} = 5100$ cal und somit $\mathbf{Q_{L \cdot G} = 10100}$ **cal** gefunden, so dass $\mathbf{Q_{SL} = 1800}$ **cal.** Obwohl ich das Problem historisch behandeln will und daher die Messungen von Grau und Roth zuletzt nennen müsste, ist es nützlich, schon hier darauf hinzuweisen, dass die Bemerkung dieser Forscher, die Kurve der $\log p$ als Funktion von $\frac{A}{T} + B$ darstellt, sei nach unseren Messungen etwas parabolisch gekrümmt[1]), auf einem Irrtum beruht insofern, als sie vergessen, dass es sich hier nicht um e i n e Kurve, sondern um z w e i Kurven handelt, welche einander bei **16·8°** schneiden. Weiter sei noch bemerkt, dass die von Grau und Roth oberhalb 25° gefundenen erheblich höheren Dampfdrucke wahrscheinlich auf den Gebrauch eines Quecksilbermanometers zurückzuführen sind, das eine SO_2-Entwicklung bewirken kann. Wenn die Flüssigkeit sich unär verhält, so darf das Auftreten der hochschmelzenden asbestartigen Form nach der Theorie keine Änderung des Dampfdruckes veranlassen[2]). Wir haben dies vollkommen be-

[1]) Z. anorg. Ch. **188, 180.** 1930. [2]) Bei der unären Erstarrungstemperatur einer Modifikation haben die „Scheinassoziationen" dieser Modifikation ihre Sättigungskonzentration erreicht. Die unäre Erstarrungstemperatur der **h o c h** schmel-

stätigt gefunden, und zwar bestimmten wir das eine Mal den Dampfdruck von flüssigem SO_3, als es vollkommen klar war, und das andere Mal, als sich in der Flüssigkeit die feste hochschmelzende Asbestform gebildet hatte; es ergab sich bei verschiedenen Temperaturen genau der gleiche Dampfdruck.

Wie wir sofort sehen werden, kann man wohl flüssiges SO_3 mit zu niedrigen Dampfdrucken bekommen, aber nur nach intensiver Trocknung, während eines Monats oder länger.

Ein anderer fester Aggregatzustand des SO_3 ist die niedrigschmelzende asbestartige Modifikation, welche die Kolben mit reinem SO_3 der Firma Kahlbaum zu drei Vierteln ausfüllte. Durch vorsichtige Destillation bei gewöhnlicher Temperatur erhielten wir diese Modifikation neben der eisartigen Modifikation in ziemlich trockenem Zustand. Nach Abdestillation der flüchtigeren eisartigen Modifikation blieb die andere zurück und wurde dann weiter studiert.

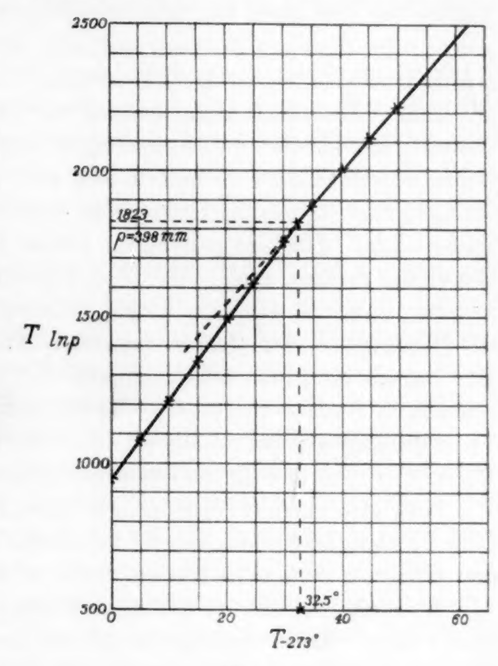


Fig. 2.

Die Bestimmung der Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen ergab Werte, die bei graphischer Darstellung von $T \ln p$ als Funktion von T, wie Fig. 2 zeigt, zwei gerade Linien liefern, welche einander bei 32·5° und 398 mm Hg schneiden; dies ist also der unäre Tripelpunkt dieser Modifikation.

zenden asbestartigen Modifikation liegt, wie wir später sehen werden, bei 62·2°. Bei 16·8°, der Erstarrungstemperatur der eisartigen Modifikation, ist die Substanz bezüglich der hochschmelzenden asbestartigen Form übersättigt, und deshalb kann eine langsame Abscheidung dieser Form aus der Flüssigkeit stattfinden, welches aber, wenn die Flüssigkeit sich vor dieser Abscheidung unär verhielt, keinen Einfluss auf den Dampfdruck ausüben wird (Die Theorie der Allotropie, S. 117).

Durch Anwendung der Gleichung

$$T \ln p = -\frac{Q}{R} + CT$$

wurde $C = 27 \cdot 56$ cal und $Q_{sg} = 13000$ cal gefunden.

Es ist nun wichtig zu bemerken, dass die Linie für die Flüssigkeit der niedrigschmelzenden Asbestmodifikation vollkommen zusammenfällt mit der Linie für die Flüssigkeit der eisartigen Modifikation, so dass auch hier wieder für Q_{lg} der Wert 10100 cal gefunden wurde. Im flüssigen Zustand sind also die eisartigen und die niedrigschmelzende asbestartige Phase identisch.

Die Flüssigkeit kann sowohl zu dem eisartigen als zu dem niedrigschmelzenden asbestartigen Aggregatzustand erstarren, und beide festen Phasen verhalten sich bei dem genannten Trocknungsgrad und beim langsamen Arbeiten unär. Aus diesen Tatsachen folgt, dass die genannten festen Phasen zwei Modifikationen desselben Stoffes sind. Als Eigentümlichkeit verdient bemerkt zu werden, dass ein extrem hoher Trocknungsgrad sehr ungünstig für die Bildung des niedrigschmelzenden asbestartigen Aggregatzustands ist. Daraus darf man aber nicht den Schluss ziehen, dass man es hier mit einem Hydrat zu tun hat. Denn ganz abgesehen von dem hohen Trocknungsgrad, bei welchem diese Modifikation sich noch bildet, wären die oben erwähnten experimentellen Daten damit unvereinbar.

Nun gibt es noch eine andere feste Phase, welche sich aus derselben Flüssigkeit bilden kann: das ist die Substanz, welche schon von den früheren Forschern beobachtet und β-Form genannt wurde.

Wie schon erwähnt, bot diese Form, welche eine hohe Schmelzkurve zeigte, deren Anfangspunkt von der Herstellungsweise abhing, und deren Bildung, wie es schien, durch geringe Spuren Wasserdampf eingeleitet werden konnte, so viele Schwierigkeiten, dass ein Teil der Forscher sich veranlasst sah, hier ein Hydrat anzunehmen, ohne zu beachten, dass es sich bei ihren Versuchen nur um einen Wassergehalt von 1 Mol auf mehr als 1 Million Mole SO_3 handelte.

Diese Annahme ist durch unsere Untersuchungen als vollkommen widerlegt zu betrachten. Das folgt zunächst schon aus einer von uns gefundenen einfachen Bereitungsweise dieser Form, welche wir die hochschmelzende asbestartige Modifikation nannten.

Wir fanden nämlich, dass sowohl bei flüssigem SO_3 von höchstem Trocknungsgrad als auch bei SO_3, das nur durch Destillation getrocknet ist, die Substanz sich vollständig in die hochschmelzende asbest-

artige Form umwandeln lässt dadurch, dass das Anhydrid im Hochvakuum sehr viele Male abwechselnd von dem einen Gefäss in das andere destilliert wird, wobei das eine Gefäss sich auf Zimmertemperatur und das andere in flüssiger Luft befindet[1]). Hieraus folgt, dass die hochschmelzende asbestartige Form mit ihren unerwarteten Eigenschaften in demselben Trocknungsgrad erhalten werden kann wie das flüssige SO_3, von dem man ausgeht, und die Herstellung gelingt ausgezeichnet, wenn man flüssiges SO_3 vom höchsten Trocknungsgrad verwendet.

Hieraus ergibt sich schon, dass die hochschmelzende Asbestform ebensowenig ein Hydrat sein kann wie die eisartige Modifikation. Dass die hochschmelzende asbestartige Form eine Flüssigkeit gibt, welche dieselbe Dampfspannung zeigt wie die Flüssigkeit, die beim Schmelzen der eisartigen Form entstanden ist, ist denn auch vollkommen einleuchtend.

Nun gibt es noch einen zweiten Beweis dafür, dass die drei hier beschriebenen festen Zustände drei verschiedene Modifikationen desselben Stoffes sind. Wir fanden nämlich, dass Röntgenstrahlen in ungefähr 10 Stunden sowohl die eisartige wie die niedrigschmelzende astbestartige Modifikation vollkommen in die hochschmelzende asbestartige Modifikation umsetzen[2]). Dabei ergab sich aus gleichzeitig ausgeführten Druckmessungen, dass die Röntgenstrahlen nicht nur die Umwandlung der zwei metastabilen Zustände in den stabilen Zustand, sondern auch — wie wir später noch besprechen werden — die Herstellung des inneren Gleichgewichts bewirken.

Man sieht also, dass reines Schwefelsäureanhydrid in drei festen Modifikationen vorkommt. Wir werden der Einfachheit halber die eisartige Modifikation als α-Form, die niedrigschmelzende asbestartige als β-Form und die hochschmelzende asbestartige als γ-Form bezeichnen. Was frühere Beobachter also die β-Modifikation nannten, bezeichnen wir als die γ-Modifikation.

Die Resultate, zu welchen das eingehendere Studium der α- und γ-Modifikation führte, sind folgende. Die α-Form, welche sich aus intensiv getrocknetem, dampfförmigem Schwefeltrioxyd ausscheidet,

---

[1]) Nachdem wir dies mit Sicherheit festgestellt hatten, haben wir später, wenn es nur um die Bereitung dieser Form ging, den Prozess, der sehr viel Zeit erfordert, meist nur solange fortgesetzt, bis beinahe alles umgesetzt war, und dann die letzten Spuren der eisartigen Form durch Abdestillieren und Abschmelzen des Kondensationsgefässes entfernt. [2]) J. chem. Soc. London **1926**, 1603.

verhält sich wie ein Mischkristall. Es gelang nämlich, eine feste Phase zu bekommen, deren Dampfdruck z. B. bei 10° um etwa **140** mm *Hg* höher war als der Dampfdruck der α-Form in innerem Gleichgewicht; bei Abdestillation dieser festen Phase sank der Dampfdruck und es war möglich, eine Mischkristallphase zu bekommen, deren Dampfdruck bei derselben Temperatur von 10° um **25** mm *Hg* kleiner war als der Dampfdruck der α-Form in innerem Gleichgewicht. Die flüssige Phase verhielt sich analog; so war es möglich, ausgehend von einer Flüssigkeit, welche z. B. bei 19° einen um etwa **10** mm *Hg* höheren Dampfdruck als die unäre Flüssigkeit besass, durch fortgesetzte Destillation einen Rest zu bekommen, dessen Dampfdruck bei 19° um etwa **22** mm *Hg* niedriger war als der Dampfdruck der unären Flüssigkeit bei derselben Temperatur. Auch die intensiv getrocknete Flüssigkeit verhielt sich also wie ein Gemisch. Hinzu kommt noch, dass alle intensiv getrockneten festen Phasen der α-Form in einem Temperaturgebiet schmolzen, das sich meistens über mehrere Grade erstreckte, und dass ferner beim Schmelzen der Mischkristallphasen mit einem zu hohen Druck der Dampfdruck abnahm, während er beim Schmelzen der Mischkristallphasen von zu niedrigem Dampfdruck zunahm.

Das letztere ist nun sehr merkwürdig und weist darauf hin, dass die α-Form eine dissoziierende Verbindung der Pseudokomponenten ist, welche bei unärem Verhalten im inneren Gleichgewicht mit diesen Pseudokomponenten steht, was durch das Symbol

$\left.\begin{array}{c}\alpha\\ \updownarrow\\ \beta\end{array}\right\} \rightleftarrows \alpha\beta$ dargestellt werden kann.

Die grösste Überraschung lieferte das Studium der hochschmelzenden asbestartigen Form, der γ-Form. Die Herstellung dieser Form wurde in einem Dampfspannungsapparat mit einem Glasfederindicator und verschiedenen Kondensationsgefässen ausgeführt. Wie schon erwähnt, wird diese Form aus dem Anhydrid durch oftmaliges Überdestillieren von dem einen Gefäss in das andere gewonnen. Wenn sich augenscheinlich alles Anhydrid in die γ-Form umgesetzt hat, wurde — um ganz sicher zu sein, dass das Präparat keine Spur der Eisform enthielt — zuletzt eine kleine Menge in eins der Kondensationsgefässe destilliert und dieses Gefäss abgeschmolzen. Der so erhaltene Rest, der aus der reinen γ-Form bestand, zeigte nun, nachdem er einige Wochen in einem Thermostaten von 50° gestanden hatte,

einen Druck von 591 mm *Hg*; aber dieser Druck nahm noch sehr langsam zu. Jetzt wurde ein wenig Substanz abdestilliert, und zwar durch Kühlung eines der Kondensationsgefässe in flüssiger Luft und Abschmelzung. Das Resultat dieser Destillation, das durch Fig. 3 dargestellt wird, bestand darin, dass der Dampfdruck von 591 mm *Hg* auf 37 mm *Hg* abgenommen hatte, aber im Laufe der Zeit mit abnehmender Geschwindigkeit wieder anstieg und nach 95 Tagen den Wert von 550 mm *Hg*, nach 255 Tagen den Wert von 620 mm *Hg* erreichte. Der durch die Asymptote der Kurve angegebene Enddruck liegt bei 650 mm *Hg*. Dieses eigentümliche und interessante Verhalten, von dem schon Schultze und Sellack eine Andeutung fanden, beweist, dass die γ-Form ebenso wie die α-Form ein Mischkristall ist, welcher wenigstens zwei Pseudokomponenten enthält, die hinsichtlich der

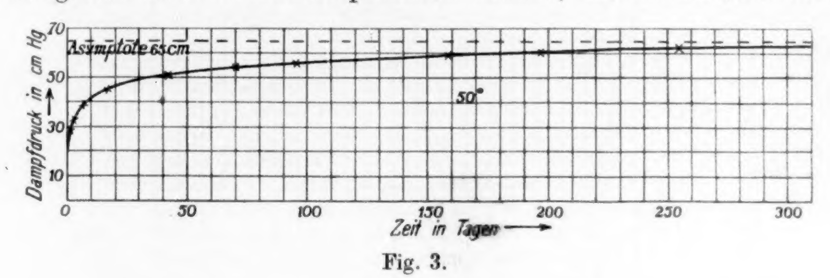


Fig. 3.

Flüchtigkeit stark voneinander abweichen. Die Geschwindigkeit der inneren Gleichgewichtseinstellung ist nicht Null, denn nach einer partiellen Abdestillation steigt der anfänglich viel zu niedrige Dampfdruck wieder mit abnehmender Geschwindigkeit an, woraus folgt, dass eine flüchtigere Molekülart sich aus einer weniger flüchtigen bildet und schliesslich sich das innere Gleichgewicht einstellt, das mit einem Dampfdruck von 650 mm *Hg* übereinstimmt. Dieser Druck liegt höher als der Anfangsdruck, weil im Anfang schon ein sehr kleiner Teil abdestilliert und hierdurch das innere Gleichgewicht gestört war.

Derselbe Versuch wurde dann mit einem anderen Präparat, welches nicht so intensiv getrocknet war, bei zwei anderen Temperaturen, nämlich bei 30° und 40° wiederholt. Die Änderung des Dampfdruckes mit der Zeit war jetzt weniger langsam. Der Druck hatte sich nach etwa 50 Tagen dem Enddruck asymptotisch so stark genähert, dass dieser mit genügender Sicherheit aus dem ganzen Verlauf des Dampfdruckes abgeleitet werden konnte. Dieser Enddruck entspricht natürlich dem Dampfdruck der γ-Form im inneren Gleichgewicht. Auf

diese Weise wurde für den Dampfdruck bei 30° ein Wert von 120 mm *Hg* und bei 40° ein Wert von 290 mm *Hg* gefunden. So waren also bei den drei Temperaturen 30°, 40° und 50° die unären Dampfdruckkurven der γ-Modifikation festgelegt.

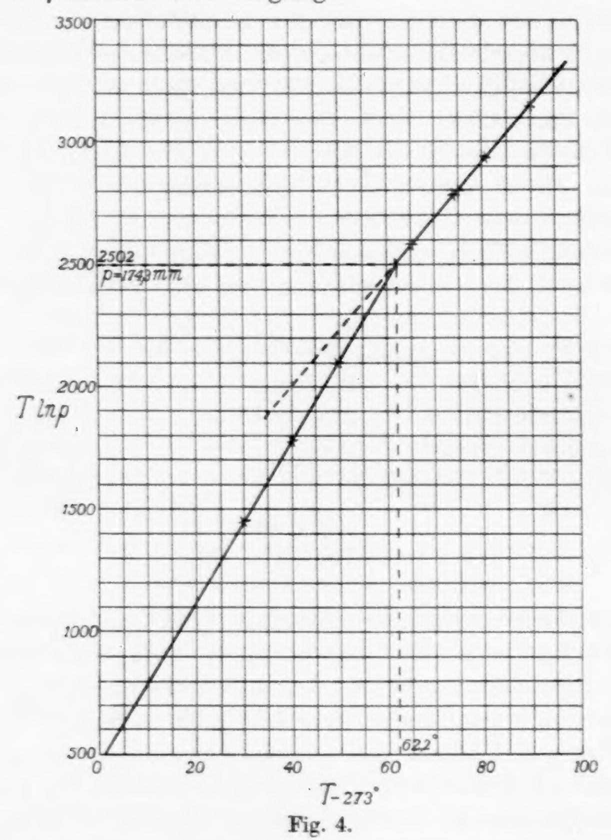


Fig. 4.

Die Dampfdrucke der Flüssigkeit, welche sich ganz in die γ-Form umwandeln lässt, bestimmten wir bis zu 90·2°, so dass wir jetzt in der Lage waren, $T \cdot \ln p$ als Funktion von T sowohl für die γ-Modifikation als auch für die Flüssigkeit darzustellen, und so den Tripelpunkt dieser γ-Modifikation zu finden. Wie Fig. 4 zeigt, erhielten wir zwei einander bei 62·2° und 174·3 cm *Hg* schneidende Geraden. Bei Benutzung der Gleichung

$$T \cdot \ln p = -\frac{Q}{R} + CT$$

fanden wir $C^{\gamma} = 32{\cdot}0$ cal. Für den mittleren Wert von $\frac{Q}{R}$ ergab sich 8240, so dass $Q_{sg} = 16\,300$ cal folgt. Wir fanden schon $Q_{L \cdot G} = 10\,100$ cal, so dass $Q_{sl} = 6200$ cal wird. Die molekulare Sublimationswärme und Schmelzwärme sind also für die γ-Modifikation am grössten.

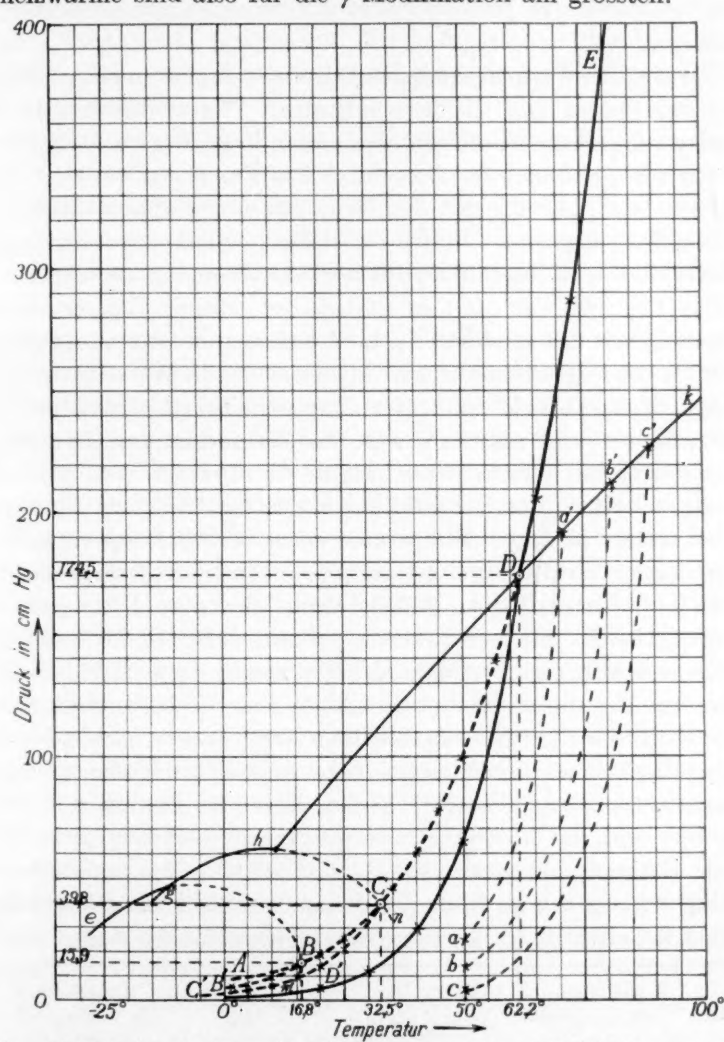


Fig. 5. *ABCDE* ist die Dampfdruckkurve der unären Flüssigkeit, von welcher der Teil *AD* metastabil ist. *B'B* ist die Dampfdruckkurve der metastabilen α-Modifikation, *C'C* die Dampfdruckkurve der metastabilen β-Modifikation und *D'D* die Dampfdruckkurve der stabilen γ-Modifikation.

Zum besseren Verständnis wollen wir jetzt die gefundenen Dampfdruckkurven in einem P, T-Diagramm darstellen (Fig. 5).

Da sich die γ-Modifikation durch partielle Verdampfung so leicht zerstören liess, war es interessant zu sehen, bei welchen Temperaturen die in verschiedenem Masse zerstörten Zustände anfangen würden zu schmelzen.

Die partielle Verdampfung geschah meist bei 50° in einem Dampfspannungsapparat mit Glasfederindicator. Wir erhielten nach Abschmelzen des Kondensationsrohres einen Rest, dessen Dampfdruck viel zu niedrig war und der z. B. durch den Punkt a in der P, T-Figur angegeben wird. Als wir nun den Dampfspannungsapparat in ein Bad von langsam steigender Temperatur stellten, fanden wir eine Dampfdruckkurve, wie sie durch die punktierte Linie angegeben wird.

Das Problem war nun, zu finden, bei welcher Temperatur und welchem Druck der zerstörte Zustand anfangen würde zu schmelzen. Dieser Punkt zeigte sich auf sehr kennzeichnende Weise insofern, als der Dampfdruck, sobald der Schmelzvorgang eintrat, plötzlich so stark anstieg, dass es sehr schwierig war, das Zerbrechen der Glasfeder zu verhindern. Diese Erscheinung hatten wir erwartet, weil wir schon beobachtet hatten, dass, obwohl die intensiv getrocknete Flüssigkeit sich bei relativ niedriger Temperatur wie eine Mischung verhält, die innere Gleichgewichtseinstellung bei höheren Temperaturen, z. B. oberhalb 50°, rasch stattfindet. Während nun die innere Gleichgewichtseinstellung in der zerstörten festen γ-Form z. B. bei 70° noch sehr langsam vor sich geht, erfolgte sie sehr rasch, wenn sich bei dieser Temperatur eine Spur Flüssigkeit bildet; diese Gleichgewichtseinstellung ist mit einer plötzlichen Zunahme des Druckes verbunden.

Auf diese Weise wurde, ausgehend von drei verschieden zerstörten Zuständen, die in unserer P, T-Figur durch die Punkte a, b und c angegeben sind, die Anfangsschmelztemperatur und der hierbei herrschende Dampfdruck bestimmt. Es leuchtet ein, dass man dabei die P, T-Figur längs den gestrichelten Linien aa' bb' und cc' durchläuft.

Das Resultat ist in der folgenden kleinen Tabelle angegeben.

Präparat	Anfangs-schmelzpunkt in Grad	Dampfdruck beim Anfangs-schmelzpunkt	$T \cdot \ln p$	Dampfdruck der Flüssigkeit in innerem Gleichgewicht
I	71·0	192 cm *Hg*	2601	266 cm *Hg*
II	81·0	212 cm *Hg*	2711	400·2 cm *Hg*
III	88·8	227 cm *Hg*	2796	642·7 cm *Hg*

Wenn man bedenkt, dass der Tripelpunkt der γ-Modifikation bei 62·2° und 174·3 mm *Hg* liegt, so sieht man, dass die Anfangsschmelzpunkte der zerstörten Zustände dieser Modifikation 8·8°, 18·8° und 26·6° höher liegen als die unäre Tripelpunktstemperatur. Mit drei anderen Präparaten fanden wir die Anfangsschmelzpunkte 65°, 77° und 95°, welche letzte Temperatur 33° höher liegt als die unäre Tripelpunktstemperatur.

Es leuchtet ein, dass diese Anfangsschmelzpunkte — in unserer Figur durch $a'b'c'$ bezeichnet — Punkte einer Dreiphasenlinie des pseudobinären Systems sind. Nach der Theorie der Allotropie sollte der unäre Tripelpunkt der γ-Modifikation dort liegen, wo die unäre Dampfdruckkurve der Flüssigkeit diese Dreiphasenlinie scheidet.

Stellt man die Werte von $T \ln p$ als Funktion von T aus obengenannter Dreiphasenkurve und der unären Dampfspannungskurve der Flüssigkeit dar, so bekommt man, wie Fig. 6 zeigt, zwei gerade Linien, welche einander bei 62·2° und 174·3 mm *Hg* schneiden. Dieser Schnittpunkt fällt also vollkommen zusammen mit dem Schnittpunkt der unären Dampfdruckkurve der Flüssigkeit und der unären Dampfdruckkurve der γ-Modifikation, wie die Theorie es verlangt.

Die Theorie der Allotropie verlangt weiter, wenn die Flüssigkeit sich, wie hier oberhalb 50°, sehr schnell in das innere Gleichgewicht stellt, dass der Kontakt mit einer festen zerstörten Phase keinen Einfluss auf die Dampfspannung der Flüssigkeit habe. Daher wird der Dampfdruck, sobald eine Spur der zerstörten festen γ-Form sich gebildet hat, sehr schnell bis zu dem Dampfdruck der unären Flüssigkeit bei der herrschenden Temperatur steigen. In der letzten Spalte unserer Tabelle findet man diesen Druck. So stieg also bei dem letzten Experiment der Druck plötzlich von 227 bis 642·7 cm *Hg*, und es ist klar, dass es unter diesen Umständen äusserst schwer ist, zu verhindern, dass die Glasfeder springt; doch ist es nach sehr vielen vergeblichen und gefährlichen Experimenten doch gelungen, den ganzen Verlauf der Erscheinung zu realisieren.

Die Linie hDk (Fig. 5) ist also eine Dreiphasenlinie des pseudobinären Systems, in welchem bei niedrigeren Temperaturen noch andere Dreiphasenlinien auftreten müssen. Denn ebenso wie der stabile unäre Tripelpunkt D auf einer Dreiphasenlinie liegt, müssen auch die metastabilen unären Tripelpunkte der β- und α-Modifikation, also die Punkte C und B, auf je einer Dreiphasenlinie des Pseudosystems

liegen. Da aber diese Tripelpunkte metastabil sind, so müssen sie auf dem metastabilen Ast dieser Dreiphasenlinien liegen.

Diese Dreiphasenlinien sind *egBm* und *ghCn*; dort, wo diese metastabilen Kurven von der metastabilen unären Dampfdruckkurve der Flüssigkeit geschnitten werden, treten die metastabilen Tripel-

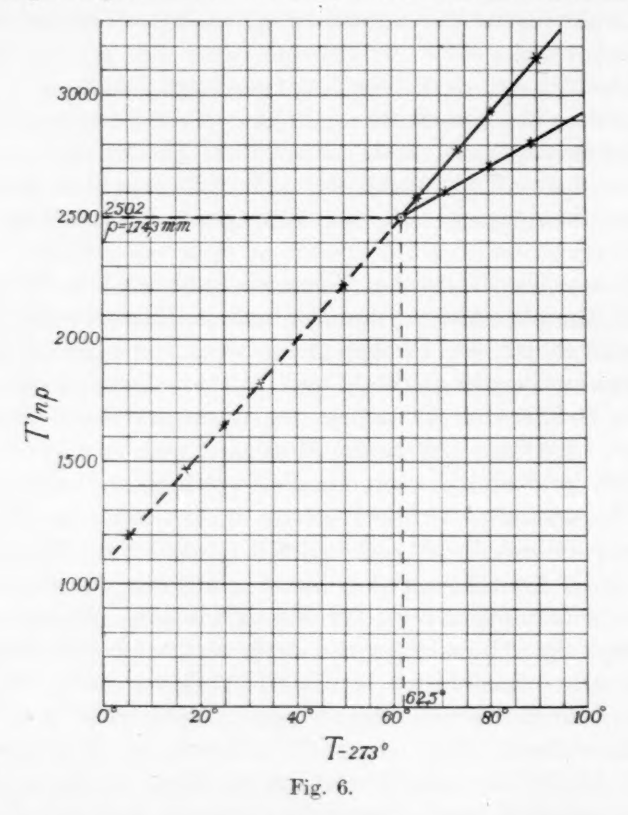


Fig. 6.

punkte *B* und *C*, d. h. die Tripelpunkte der α- und β-Modifikation, auf. Die erste Dreiphasenlinie *egBm* ist die Dreiphasenlinie einer Verbindung, und auch die zweite Dreiphasenlinie *ghCn* muss zu einer Verbindung gehören. Von der ersten Dreiphasenlinie konnte ein Teil bestimmt werden, von der zweiten jedoch bis heute nicht. Die dritte Dreiphasenlinie *hDk* kann ebenfalls einer Verbindung angehören; aber es ist auch möglich, dass diese eine Dreiphasenlinie der β-Pseudokomponent ist, d. h. von β-Mischkristallen $+ L + G$. Von dieser Dreiphasenlinie *hDk* konnte also nur der Teil *Dk* bestimmt werden.

Schliesslich möchte ich noch auf das Resultat unserer Röntgenuntersuchungen hinweisen. Begreiflicherweise schien es mir äusserst interessant zu untersuchen, welche Differenzen die Röntgenogramme der verschieden zerstörten Zustände der γ-Form zeigen würden.

Wir benutzten dazu einen Apparat, welcher zwei weite Röhren und drei enge Röhrchen von etwa 0·01 mm Wandstärke enthielt. In das weiteste Rohr wurde reines P_2O_5 destilliert und danach SO_3, das schon lange intensiv getrocknet worden war. Das alles geschah natürlich im Hochvakuum und darauf wurden die Verbindungen mit dem SO_3-Vorratsgefäss und der Quecksilberdiffusionspumpe abgeschmolzen. Dann wurde in den Kapillaren nach der oben beschriebenen Methode die γ-Form bereitet, und zwar in stark zerstörtem Zustande; hierauf wurde die Kapillare abgeschmolzen.

Das mit CuK_α-Strahlen aufgenommene Röntgenogramm zeigte 15 Linien, von denen 4 sehr stark waren.

Entfernung in mm	8·9	11·6	13·2	16·4
$10^3 \cdot \sin^2 \cdot \frac{\Theta}{2}$	32	54	70	106

Θ ist der Winkel zwischen dem einfallenden und dem reflektierten Strahl.

Dieselbe Kapillare wurde nun einige Tage lang in einem Bad von 50° erhitzt. Wir hatten ja gefunden, dass der Dampfdruck des zerstörten Zustands bei dieser Temperatur anfangs stark zunimmt, woraus sich schliessen liess, dass unter diesen Umständen innere Umsetzungen in der Richtung des inneren Gleichgewichts auftreten. Daher konnten wir erwarten, dass das Röntgenogramm hierbei eine Änderung erleiden würde. Es zeigte sich aber, dass das Röntgenogramm nach dieser Erhitzungsperiode nicht im geringsten verändert war. Dies unerwartete Resultat führte mich zu der Alternative, dass entweder die Röntgenmethode uns noch nicht in die Lage setzt, die Änderungen, welche in der festen Phase aufgetreten sind, anzugeben, oder dass das Röntgenlicht die Eigenschaft hat, die Einstellung des inneren Gleichgewichts stark zu beschleunigen, so dass das Röntgenogramm stets dem inneren Gleichgewicht entspricht.

Um dieses zu entscheiden, wurde der Apparat Fig. 7 konstruiert.

Das Diaphragma trennt die beiden Teile des Apparats voneinander. Der linke Teil ist das Vorratsgefäss mit intensiv getrocknetem

SO_3, der rechte Teil ein Miniaturtensimeter mit dem Glasfederindicator und einem dünnwandigen Kapillarröhrchen *C* zur Röntgenbestrahlung. Der ganze Apparat war natürlich zuvor auf sorgfältigste Weise gereinigt, im Sauerstoffstrom geglüht und danach hochevakuiert worden. Nach dem Zerbrechen des Diaphragmas wurde in der Kapillaren auf bekannte Weise die γ-Form bereitet. Um einen **stark zerstörten Zustand** zu bekommen, wurde zuletzt ein Teil abdestilliert und dann die Kapillare *M* abgeschmolzen. Die Dampfdruckbestimmung in einem Bad von 18° ergab einen Wert von 10·8 mm *Hg*. Dies beweist, dass es tatsächlich gelungen war, einen stark zerstörten Zustand zu erhalten.

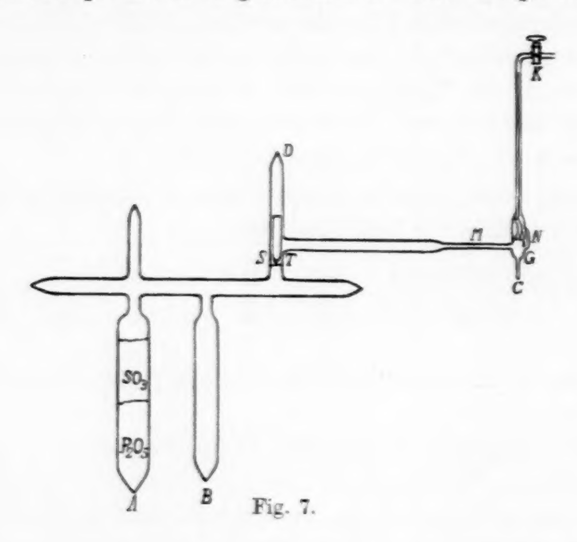


Fig. 7.

Sodann wurde der Apparat vor ein Röntgenrohr gestellt und durch eine dicke Asbestplatte vor Wärmestrahlung geschützt. Als nun ein schmales Röntgenbündel auf die Kapillare mit der zerstörten γ-Form gerichtet wurde, konnte beobachtet werden, dass der Druck augenblicklich im Tensimeter stieg. Nach 1 Stunde Bestrahlung wurde der Dampfspannungsapparat wieder in den Thermostaten gestellt und der Dampfdruck bestimmt. Er war jetzt bis auf 22·2 mm *Hg* gestiegen, und also durch die Röntgenbestrahlung mehr als verdoppelt worden. Die Bestrahlung wurde dann fortgesetzt und nach verschiedenen Zeiten der Dampfdruck bestimmt. Das gesamte Resultat war folgendes:

Temperatur in Grad	Bestrahlungs-dauer in Stunden	Dampfdruck in mm *Hg*
18·0	0	10·8
18·0	1	22·2
18·0	4	43·1
18·8	8	46·1
19·7	10	46·3
19·7	13	46·3

Schliesslich war der Dampfdruck also auf 46·3 mm *Hg* angestiegen, d. h. mehr als viermal so gross wie vor der Röntgenbestrahlung. Nun hatten wir schon gefunden, dass die unäre Dampfdruckkurve für die γ-Modifikation durch die Gleichung

$$T \cdot \ln p = -\frac{Q}{R} + CT$$

wiedergegeben werden kann, worin $C = 32{\cdot}0$ cal und der Mittelwert von $\frac{Q}{R} = 8243$ cal ist, so dass man für 19·7° oder $T = 292{\cdot}7$ $P = 46{\cdot}45$ **mm *Hg*** findet. Hieraus folgt also, dass diese Bestrahlung die Einstellung des inneren Gleichgewichts bewirkt. Die Tatsache, dass die anfangs verschiedenen zerstörten Zustände dasselbe Röntgenogramm liefern, muss also dadurch erklärt werden, dass bei der Aufnahme des Röntgenogramms immer die γ-Form im inneren Gleichgewicht oder, mit anderen Worten, die γ-Modifikation aufgenommen wurde.

Hiernach wurde das Experiment mit der α- und β-Form wiederholt, und jetzt stellte sich heraus, dass die erhaltenen Röntgenogramme miteinander nicht nur vollkommen identisch waren, sondern auch vollkommen mit dem Röntgenogramm der γ-Modifikation übereinstimmten. Hieraus liess sich also schliessen, dass Röntgenlicht nicht nur die Einstellung des inneren Gleichgewichts bewirkt, sondern auch die metastabilen Modifikationen in die stabileren überführt.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass es mich sehr freut, dass Anfang dieses Jahres R. Grau und W. A. Roth ihre Untersuchungen „Zur physikalischen Chemie des Schwefelsäureanhydrids“[1]) aufgenommen haben, denn es ist wichtig, dass auch andere sich mit dem Studium dieser äusserst interessanten Substanz beschäftigen. Empfehlenswert wird es dabei sein, die Methode der intensiven Trocknung und der Dampfdruckmessungen anzuwenden, welche wir ausgearbeitet

[1]) R. Grau und W. A. Roth, loc. cit.

haben. So wird es schon eine grosse Verbesserung sein, wenn, wie Grau und Roth in ihrer Abhandlung versprechen, die Druckmessungen von ihnen mit Hilfe eines Glasfederindicators wiederholt werden. Inzwischen werden die Untersuchungen auch von uns in verschiedener Richtung fortgesetzt.

Zusammenfassung.

Es wurden in grossen Zügen die Resultate mitgeteilt, welche wir bei der Untersuchung des interessanten Systems SO_3 erhielten[1]). Dabei ist festgestellt worden, dass von den drei festen Aggregatzuständen die α- und β-Modifikation metastabil und die γ-Modifikation stabil sind. Die Auffassung, dass nur die α-Modifikation der eigentliche feste Aggregatzustand des SO_3 ist und die anderen Formen Hydrate darstellen, ist also mit Sicherheit widerlegt. Weiter konnte experimentell nachgewiesen werden, dass die α- und γ-Modifikation Mischkristalle von Pseudokomponenten sind. Die Mischkristalle der γ-Form, welche auch dann, wenn man nicht von intensiv getrocknetem SO_3 ausgeht, einen hohen Trocknungsgrad besitzen, verhalten sich wie eine Mischung. Dieses Verhalten überstieg alle Erwartungen. Ein sehr glücklicher Umstand war dabei, dass die inneren Umsetzungen nicht ganz stillgelegt waren und der Effekt der partiellen Verdampfung nach längerer Zeit wieder ganz verschwand. Die α-Modifikation verhielt sich in intensiv getrocknetem Zustande wie die γ-Modifikation, allerdings in geringerem Masse. Das Besondere bei den Untersuchungen dieser Form war aber, dass sich aus ihrem Verhalten ableiten liess, dass sie ein Mischkristall einer Verbindung von Pseudokomponenten ist. Die Bestrahlung mit Röntgenlicht bewirkte nicht nur die Einstellung des inneren Gleichgewichts, sondern auch die Umwandlung der metastabilen Formen in die stabile Modifikation.

---

[1]) Siehe J. chem. Soc. London **1924**, 2554. **1926**, 1108, 1603.

Amsterdam, Laboratorium der allgemeinen und anorganischen Chemie.
Dezember 1930.

Vorläufige Mitteilung.

Über das Gleichgewicht der einfachsten cis-trans-Isomeren (Dichloräthylene) im Dampf.

Von

L. Ebert und **R. Büll.**

(Eingegangen am 10. 1. 31.)

Von den beiden symmetrischen Dichloräthylenen ist im Dampf bei 300° die cis-Form die thermodynamisch stabilere.

Für eine Beantwortung der wichtigen Frage, welches Isomere eines Paares von cis-trans-Isomeren die stabilere Form ist, kommt in erster Linie die Lage des Gleichgewichts im Dampf in Betracht. Bisher sind hierüber quantitative Angaben unseres Wissens nicht veröffentlicht worden[1]). Gelegentlich einer im Gange befindlichen Untersuchung über die Reaktionsgeschwindigkeit der Umlagerung von beiden Dichloräthylenen im Dampf — besonders des Temperaturkoeffizienten[2]) dieser Reaktionsgeschwindigkeit — konnte festgestellt werden, dass das Gleichgewichtsgemisch, welches sich von beiden Seiten her im Dampf bei 300° C einstellt, eine Zusammensetzung hat, in der das cis-Molekül überwiegt. In diesem Falle muss also die cis-Form im Gegensatz zu weitverbreiteten Anschauungen als die thermodynamisch stabilere angesehen werden.

Die Siedepunkte der reinen Isomeren wurden nach sorgfältiger, durch dielektrische Präzisionsmessungen überwachter Fraktionierung neu bestimmt. Sie betragen: 47·48 ± 0·04° für trans-, 60·14 ± 0·04° für cis-$C_2H_2Cl_2$[3]). Eine genaue Siedekurve der Gemische beider Isomeren wurde aufgenommen. Kondensiert man die bei 300° von beiden Seiten her erhaltenen Gleichgewichtsmischungen, so erhält man Flüssigkeiten, deren Siedepunkte zwischen 53·9° und 54·7° C liegen; der wahrscheinlichste Wert dürfte nahe bei 54° sein, was einem Gehalt von

[1]) Qualitative Angaben über die Umwandlung von niedrigsiedendem (d. h. trans-) in höhersiedendes (d. h. cis-)$C_2H_2Cl_2$ finden sich im DRP. Nr. 510576, Kl. 12 o, das uns soeben durch Referat im Ch. Ztrblt. **1931**, I, 151 bekannt wurde. Die dort mitgeteilten Beobachtungen stehen mit unseren Messungen im Einklang. [2]) Vgl. L. Ebert, Leipziger Vorträge **1929**, 76. [3]) Für die Unterstützung unserer weitgehenden Reinigung durch Überlassung grösserer Mengen der technischen Produkte schulden wir der Alexander Wacker G. m. b. H., München, ergebensten Dank.

etwas über 63% cis-Form entspricht. Für diese Lage des Gleichgewichts sprechen auch von uns angestellte Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen, wonach die Umwandlung der trans-Form rascher verläuft, wie sich überhaupt auch in anderer Beziehung der trans-Körper als unbeständiger erwies als das cis-Isomere.

Da in der deutschen stereochemischen Literatur bisher offenbar übergangen, sei daran erinnert, dass bereits 1912 Chavanne[1]) durch Stehenlassen der flüssigen Isomeren im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur und unter Zugabe von 1 bis 2% Brom ein flüssiges Gleichgewichtsgemisch mit etwa 80% cis-Form erhalten hat. Die genaue Kenntnis der Partialdrucke der Gemische wird ermöglichen, das Dampfgleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ zu ermitteln und damit auch die Temperaturabhängigkeit dieses Dampfgleichgewichts. Die Dampfphase muss reicher sein an dem flüchtigeren trans-Isomeren als die Flüssigkeit, so dass die Lage des Gleichgewichts nicht viel verschieden sein wird von der bei 300° gefundenen Lage. Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit und ihres Temperaturkoeffizienten zur Ermittlung der Aktivierungswärmen sind im Gange, die Ausdehnung analoger Messungen auf die Dämpfe der anderen Dihalogenäthylene ist in Vorbereitung.

Photochemische Umlagerungsversuche an sehr reinen $C_2H_2Cl_2$-Präparaten zeigen, dass im Ultraviolett der Quarzquecksilberlampe die flüssigen Stoffe sich noch nicht mit messbarer Reaktionsgeschwindigkeit umlagern.

Das Ergebnis über die Stabilität des cis-Dichloräthylens steht im Einklang mit den Ergebnissen von Wierl[2]), wonach auch im Dichloräthan eine cis-Form in merklicher Menge vorhanden ist.

Ausführlicher Bericht über die Einzelheiten der Messungen wird später in dieser Zeitschrift erfolgen.

---

[1]) G. Chavanne, Bl. Soc. chim. Belg. **26**, 290ff. 1912. **28**, 234ff. 1914. Über $C_2H_2Br_2$ und besonders $C_2H_2J_2$ siehe G. Chavanne und J. Vos, C. r. **158**, 1582. 1914. Bl. Soc. chim. Belg. **28**, 240. 1914. J. Latiers, Bl. Soc. chim. Belg. **31**, 73. 1922. [2]) R. Wierl, Physikal. Z. **31**, 366. 1930.

Würzburg, Physikal.-Chem. Abt. d. Chem. Instituts.
9. Januar 1931.

Bücherschau.

Photo-Processes in gaseous and liquid Systems. Von R. O. GRIFFITH und A. MACKEOWN. VIII + 691 Seiten mit 52 Figuren. Longmans, Green & Co., London 1929. Preis sh. 25.—.

Das vorliegende neue Buch über Photochemie wurde dem Referenten vor einigen Monaten übersandt. Die Vermutung, welche sich bei der ersten oberflächlichen Durchsicht aufdrängte, dass hier ein wirkliches „Lehrbuch" der Photochemie vorliegt, hat sich beim genaueren Studium des Werkes immer mehr verstärkt. Durch das Erscheinen dieses Buches, das einen Teil der Serie „Textbooks of Physical Chemistry, edited by F. G. DONNAN" bildet, ist die vor einigen Jahren hier ausgesprochene Ansicht widerlegt, dass die Zeit noch nicht für ein gross angelegtes Lehrbuch der Photochemie reif ist. Das ist weniger dadurch begründet, dass etwa in den allerletzten Jahren die Photochemie zu einem so fest gefügten Bau geworden ist, der schon als abgeschlossen betrachtet werden kann — auch heute sind die Überraschungen auf diesem Spezialgebiet der physikalischen Chemie noch an der Tagesordnung —, sondern mehr durch die besondere Eignung der beiden Autoren für die Bearbeitung des Stoffes. Es ist eine bekannte Erfahrung, dass ein einzelner Forscher, der über sein Spezialgebiet ein „Lehrbuch" verfasst, ihm doch fast immer eine ganz persönliche Färbung gibt, die für den erfahrenen Leser und Fachgenossen einen grossen Reiz bildet, die aber einem mit dem Gebiet noch nicht vertrauten Studenten nicht den erforderlichen allgemeinen Überblick vermittelt. So musste bei den bisher vorliegenden kürzeren und längeren Darstellungen der Photochemie stets die Frage aufgeworfen werden, für wen sie geschrieben sind.

Die Herren GRIFFITH und MACKEOWN sind Kollegen und Freunde, die scheinbar jeden einzelnen Satz ihrer Darstellung gemeinsam durchgesprochen haben und stets mit seltener pädagogischer Begabung das Ziel des ganzen Werkes im Auge behalten haben. Wie bei einer wissenschaftlichen Arbeit, die von zwei gleich erfahrenen Forschern (nicht Lehrer und Schüler!) durchgeführt wird, ist auch bei diesem Buche etwas Abschliessendes entstanden. So kann man ihm mit grosser Wahrscheinlichkeit die Prognose stellen, dass es nicht so bald veralten wird.

Wie ist dies nun von den Verfassern erreicht worden? Ein wesentliches Mittel hierfür ist die Voranstellung eines grossen, rein spektroskopischen und atomtheoretischen Teils, der mehr als die Hälfte des Buches einnimmt.

Nun existieren in der modernen physikalischen und chemischen Literatur schon zahlreiche ausgezeichnete Monographien über diese Fragen. Doch ist wohl kaum vorher eine Darstellung für den Chemiker so klar und leicht verständlich geschrieben worden, wie die hier vorliegende. Dabei ist alles in vollkommener Strenge erörtert worden, nirgends wurde über Dinge, die dem Chemiker ferner liegen, kurz hinweggegangen, alles, z. B. jede Multiplet-Aufspaltung, ist auch für den Chemiker wichtig. So hat der Leser in der ersten Hälfte des Buches vieles gelernt, was in dem eigentlichen photochemischen zweiten Teil zunächst allerdings noch nicht verwertet werden konnte, aber — und darin liegt der grosse Vorteil dieser Stoffeinteilung — der aufmerksame Student besitzt jetzt ein so sicheres Wissen, dass er imstande ist, die modernen Vorstellungen über die photochemische Erscheinung wirklich zu verstehen und selbständig kritisch zu betrachten. Das

Werk vermittelt also nicht nur das vorhandene Tatsachenmaterial und seine häufig einander widersprechende Auslegung durch die verschiedenen Forscher, sondern es gibt dem Leser auch die Möglichkeit an die Hand, sich selbst an dem weiteren Ausbau der Wissenschaft zu beteiligen. Und weiter ist er jetzt imstande, den rapiden Ausbau der modernen Atom- und Molekularphysik zu verfolgen und ihn auf photochemische Probleme anzuwenden.

Die ganze Einteilung und der Raumbedarf der einzelnen Kapitel geht aus folgender Übersicht hervor: 1. Einleitung (Empirisches über Strahlung und Spektren), 41 Seiten. 2. Quantentheorie und Atomstruktur (Strahlungsgesetze, Bohrsche Theorie, Röntgenspektren, Periodisches System, Hinweise auf Wellenmechanik), 81 Seiten. 3. Anregungspotentiale, Absorptionsspektren der Atome, Lebensdauer angeregter Zustände, 52 Seiten. 4. Molekülspektren (Eine ausgezeichnete Zusammenstellung mit allen modernen Anwendungen), 69 Seiten. 5. Fluorescenz (Resonanzspektren, Sensibilisierte Fluorescenz, Auslöschung der Fluorescenz, Fluorescenz und Absorption organischer Stoffe usw.), 74 Seiten. 6. Chemiluminescenz, 37 Seiten. 7. Photochemische Reaktionen („Klassische“ Photochemie, Einteilungen, Photochemische Geschwindigkeiten und stationäre Zustände, Sehpurpur, Experimentelles nur kurz), 65 Seiten. 8. und 9. Einsteinsches Gesetz und photochemischer Reaktionsmechanismus (Resultate in gasförmigen und flüssigen Medien, Allgemeine Diskussion), 92 Seiten. 10. Chlorwasserstoff- und Phosgenbildung (Sehr gute Übersicht, Kettenreaktionen, Kritischer Vergleich der verschiedenen Hypothesen usw.), 70 Seiten. 11. Photosensibilisierung (Angeregte *Hg*-Atome, Halogene, Übertragungskatalysen, Farbstoffe, Chlorophyll, Verschiedene Theorien), 44 Seiten. 12. Photochemische Katalyse und Verzögerung, Temperaturkoeffizienten, Nachwirkungen (Zusammenstellung eines reichen photochemischen Materials, für das noch keine einfache Deutung möglich ist), 45 Seiten. Anhang: Chemische Wirkungen von Röntgen- und α-Strahlen und von Elektronen, 6 Seiten.

Dem Titel des Buches entsprechend wurde nur kurz auf die photochemischen Reaktionen in festen Systemen, darunter Phototropie und Photographie, hingewiesen. Doch scheint es ja, dass sich in solchen assoziierten Systemen ganz andere Wirkungen des Lichtes abspielen. Die Verfasser weisen selbst im Vorwort und an zahlreichen Stellen des Buches auf die theoretischen Schwierigkeiten hin, die sich schon für die photochemischen Wirkungen in flüssigen Systemen ergeben.

Es ist zu erhoffen, dass das sehr schöne Werk, das in einem für deutsche Leser auffallend leicht verständlichen Englisch geschrieben ist, recht bald weitere Auflagen in der ausgezeichneten Anlage der hier vorliegenden ersten erreicht.

Fritz Weigert.

Identität und Wirklichkeit, von Émile Meyerson. Deutsch von Kurt Grelling; nach der 3. Auflage des Originals. XI + 533 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Preis brosch. M. 21.—, geb. M. 24.—.

So lebhaft auch in unserem Jahrhundert das Interesse geworden ist, das die Philosophen den physikalischen Theorien entgegenbringen, so selten kommt es leider vor, dass eine von philosophischer Seite verfasste Schrift auch den physikalischen Fachmann zu befriedigen vermag. Zu den Ausnahmen gehört wohl das Buch Meyersons. Mag man den Grundgedanken des Buches teilen oder ablehnen, auf alle Fälle muss es anerkannt werden, dass das Meyersonsche Werk zu dem Besten

und Geistvollsten gehört, das je über Grenzfragen der Physik und der Erkenntnistheorie geschrieben worden ist. Kein Physiker wird wohl imstande sein, die einmal begonnene fesselnde Lektüre abzubrechen. Für jeden Physiker wird die Lektüre ein tiefes inneres Erlebnis bedeuten, das noch lange nach der Beendigung der Lektüre seine Gedanken beeinflussen muss.

An der Hand eines überreichen geschichtlichen Materials führt Meyerson in seinem Werke in bewundernswerter Klarheit den Gedanken aus, dass sich in der geschichtlichen Entwicklung der exakten Naturwissenschaften die durch die Jahrtausende gleichbleibenden Grundeigenschaften des menschlichen Geistes widerspiegeln; dass es die dem menschlichen Geiste innewohnenden und bereits vor aller Erfahrung vorhandenen Tendenzen sind, die sich in den Prinzipien der exakten Naturwissenschaften offenbaren; dass also diese Prinzipe weder empirisch noch a priori, sondern lediglich der Ausdruck der hinsichtlich der Natur durch den denkenden Menschen gehegten Wünsche sind. (Vielleicht ist bei dieser Gelegenheit der Hinweis darauf gestattet, dass Referent eine ähnliche Auffassung bereits in seinem Buche „Die Entwicklungsgeschichte des Satzes von der Erhaltung der Kraft“, Wien 1909, und in seinem Aufsatz „Die historische Analyse des Energieprinzips“, Ostwalds Annalen der Naturphilosophie, Bd. 7, 1908 entwickelt hat.)

Meyerson zeigt in seinem Buche nach einer gelungenen Analyse der Begriffe der Kausalität und der Gesetzmässigkeit, wie der Kausalitätstrieb zu der Konstruktion der Mechanistik, des Trägheitsprinzips und der Sätze von der Erhaltung der Materie und der Energie geführt hat. Er führt dann weiterhin aus, wie dem menschlichen Geist die Tendenz innewohnt, alles Irrationale zu unterdrücken, wie aber immer neue irrationale Züge der Natur entdeckt werden, so dass gewissermassen ein ständiges Ringen zwischen dem nach Rationalisierung strebenden menschlichen Geist und der Natur stattfindet, die dem ihr durch die wissenschaftlichen Prinzipe angetanen Zwang widerstrebt. In der fortschreitenden Elimination der Zeit, in der Schöpfung der Theorien, die die Einheitlichkeit der Materie darlegen sollen, vor allem aber auch in dem Carnotschen Prinzip (dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre) findet dieses Ringen seinen Ausdruck. Die ewige Form unseres Geistes ist nach Meyerson die Identität; sie durchdringt darum nicht nur die Schöpfungen des gemeinen Menschenverstandes, sondern auch diejenigen der exakten Wissenschaften.

Die Übersetzung des Buches aus dem Französischen ist vortrefflich gelungen; sie gibt die Schönheit und Lebendigkeit des Stils in ausgezeichneter Weise wieder. Nur äusserst selten begegnet der Physiker in dem Buche solchen Stellen, die einer Richtigstellung bedürfen (wie z. B. S. 102, Zeile 2). Leon Lichtenstein, Professor der Mathematik an der Universität in Leipzig, hat das Buch mit einer sehr lesenswerten Einleitung und mit Anmerkungen versehen. Die Ausstattung des Buches verdient alle Anerkennung. *Arthur Haas.*

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von Emil Abderhalden. Abt. I, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 6. Die Verseifung von Franz Bacher, Rostock. S. 2585 bis 2878. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1930.

Der Autor behandelt die Verseifung der Ester, Lactone und Nitrile an Hand eines sehr umfangreichen Tatsachenmaterials, jedoch nur vom Standpunkt des präparativ arbeitenden Chemikers aus betrachtet. Für die Anordnung des Stoffes

war das Prinzip massgebend, die Abhängigkeit des Verlaufs der Verseifung von der Konstitution des Gesamtmoleküls nach Möglichkeit hervortreten zu lassen und die dadurch bedingten Variationen der Methodik herauszuarbeiten. Demgemäss erfolgt die Einteilung nach den verschiedenen Typen der Ester und Nitrile, während eine am Schluss des Werkes gegebene Tabelle über den Anwendungsbereich der einzelnen Verseifungsmittel unter Hinweis auf die entsprechenden Abschnitte des Textes Auskunft gibt, wodurch dem Leser die Orientierung über das ausgedehnte Tatsachenmaterial ausserordentlich erleichtert wird. Angesichts der grossen Vielseitigkeit der Beispiele fällt es indessen auf, dass gerade ein biochemisch so wichtiges Kapitel, nämlich die Verseifung der Schwefelsäure-, Phosphorsäureester und verwandter Stoffe, keine Berücksichtigung gefunden hat. Schliesslich wäre noch zu bemerken, dass die auf S. 2750 übernommene Behauptung von SCHLUBACH, dass bei der Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak auf die acylierten Methyl-*h*-Glucoside (Methyl-gluco-furanoside) eine wechselseitige Umlagerung von α- und β-Form ineinander stattfinden soll, auf unzureichender experimenteller Grundlage ruht und durch eigene Versuche (vgl. H. OHLE und WL. MARECEK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 612, 613, 620, ferner OHLE, ERLBACH und VAGL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1875) sowie durch die Arbeiten von HAWORTH (vgl. W. N. HAWORTH und CH. R. PORTER, J. chem. Soc. London **1929**, 2796, **1930**, 649, sowie W. N. HAWORTH, E. L. HIRTH und J. J. WEBB, J. chem. Soc. London **1930**, 651) über die Methyl- und Äthylfuranoside der Mannose und Glucose als widerlegt zu betrachten sind. Sie stehen auch im Widerspruch mit allen bekannten Tatsachen aus der Chemie der gesättigten Acetale. *Ohle.*

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von EMIL ABDERHALDEN. Abt. I, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 7. Neuere Synthesen biologisch wichtiger Pyridinkörper, von HANS HORSTERS und HELENE HORSTERS, Halle a. S. S. 2879 bis 2970. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1930.

Die Autoren bringen eine mit vielen experimentellen Beispielen durchsetzte Darstellung der Chemie des Pyridins, soweit sie für die Biochemie irgendwie von Bedeutung ist. Auch die Patentliteratur findet weitgehende Berücksichtigung. Die Toxikologie und Pharmakologie des Pyridins und seiner Derivate wird im Anschluss an die einzelnen chemischen Kapitel in kurzen Linien abgehandelt. Das Werk schliesst eine bereits recht fühlbar gewordene Lücke in der Literatur der Chemie der heterocyclischen Verbindungen und sei daher jedem, der sich einen guten Überblick über die Fortschritte auf diesem Gebiet zu verschaffen wünscht, bestens empfohlen. *Ohle.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von W. GUERTLER und B. BLUMENTHAL

„Zur Kenntnis der Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren“

Z. physikal. Ch. (A) **152**, **197**. 1931 ist folgendes zu berichtigen:

Auf Seite 198, Zeile 14 und 15 lies statt Normalwasserstoffelektrode: **reversible Wasserstoffelektrode.**

Autorenregister von Band 152.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Sachregister zu Band 147—152.

Jahreszahlen.

1930: Band 147 bis 151. 1931: Band 152.

1) Fehlt im Inhaltsverzeichnis von Bd. 149.

Autorenregister zu Band 147—152.

Jahreszahlen.

1930: Band 147 bis 151. 1931: Band 152.

---

[1]) Fehlt im Inhaltsverzeichnis von Bd. **149**.

Rezensionen.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift**, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen**, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.